

SÉRIE A, N° 1888

N° D'ORDRE :
2755

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Roger VIEILLEFOSSE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACIDE SULFOACÉTIQUE
ET DE SES DÉRIVÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **1939** devant la Commission d'examen.

16 JUIN 1939

MM. P. PASCAL	<i>Président.</i>
E. DARMOIS	{ <i>Examineurs.</i>
H. GAULT	

SEP

127, Boulevard Saint-Michel

PARIS (V^e)

1939



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554623_0037

SÉRIE A N° 1888

N° D'ORDRE :

2755

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Roger VIEILLEFOSSE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACIDE SULFOACÉTIQUE
ET DE SES DÉRIVÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1939 devant la Commission d'examen.

MM. P. PASCAL	<i>Président.</i>
E. DARMOIS	{ <i>Examineurs.</i>
H. GAULT	

SEP

127, Boulevard Saint-Michel

PARIS (V^e)

1939

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires

H. LEBESGUE.
Emile PICARD.
Léon BRILLOUIN.
GUILLET.
PÉCHARD.
FREUNDLER.
AUGER.

DANGEARD.
LESPIEAU.
MARCHIS.
VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD.
LAPICQUE.

G. BERTRAND.
ABRAHAM.
Ch. FABRY.
Léon BERTRAND.
WINTREBERT.
DUBOSCQ.
BOHN.
RABAUD.

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	H. BÉGHIN.....	T	Mécanique physique et expérimentale.
Emile BOREL.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FOCH.....		Mécanique expérimentale des fluides.
Jean PERRIN.....	T	Chimie physique.	PAUTHENIER.....		Physique (P. C. B.).
E. CARTAN.....	T	Géométrie supérieure.	DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.
A. COTTON.....	T	Recherches physiques.	CHRÉTIEN.....		Optique appliquée.
J. DRACH.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	P. JOB.....		Chimie générale.
Charles PÉREZ.....	T	Zoologie.	LABROUSTE.....		Physique du Globe.
M. GUICHARD.....	T	Analyse et mesures chimiques.	PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.
Paul MONTEL.....	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	VILLEY.....		Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM.....	T	Botanique.	COMBES.....	T	Physiologie végétale.
G. JULIA.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER.....	T	Mathématiques générales.
G. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.	PÉRÉS.....		Mécanique théorique des fluides.
A. MICHEL-LÉVY.....	T	Pétrographie.	HACKSPILL.....	T	Chimie minérale.
N.....		Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	T	Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....		Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....		Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH.....	T	Physique.	G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.
G. BRUHAT.....	T	Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	T	Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	GAULT.....		Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	T	Physique Générale et Radio-activité.	CROZE.....		Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	T	Physique (P. C. B.).	DUPONT.....	T	Théories chimiques.
L. DUNOYER.....		Optique appliquée.	LANQUINE.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.....	T	Botanique.	VALIRON.....		Mathématiques générales.
M. JAVILLIER.....	T	Chimie biologique.	BARRADÉ.....		Géologie structurale et géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	MILLOT.....		Biologie animale (P. C. B.).
F. PICARD.....		Zoologie (Evolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....		Théories physiques
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....		Chimie organique
Ch. JACOB.....	T	Géologie.	G. DARMOIS.....		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.	CHATTON.....	T	Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....		Chimie biologique.
E. ESCLANGON.....	T	Astronomie.	Jacques BOURCART.....		Géographie physique et Géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS.....	T	Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.....		Physique générale et Radio-activité.
			PLANTEFOL.....		Biologie végétale (P. C. B.).
			CABANNES.....		Enseignement de Physique.
			GRASSÉ.....		Biologie animale (P. C. B.).
			PRÉVOST.....		Chimie (P. C. B.).
			BOULIGAND.....		Mathématiques.
			CHAUDRON.....		Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.

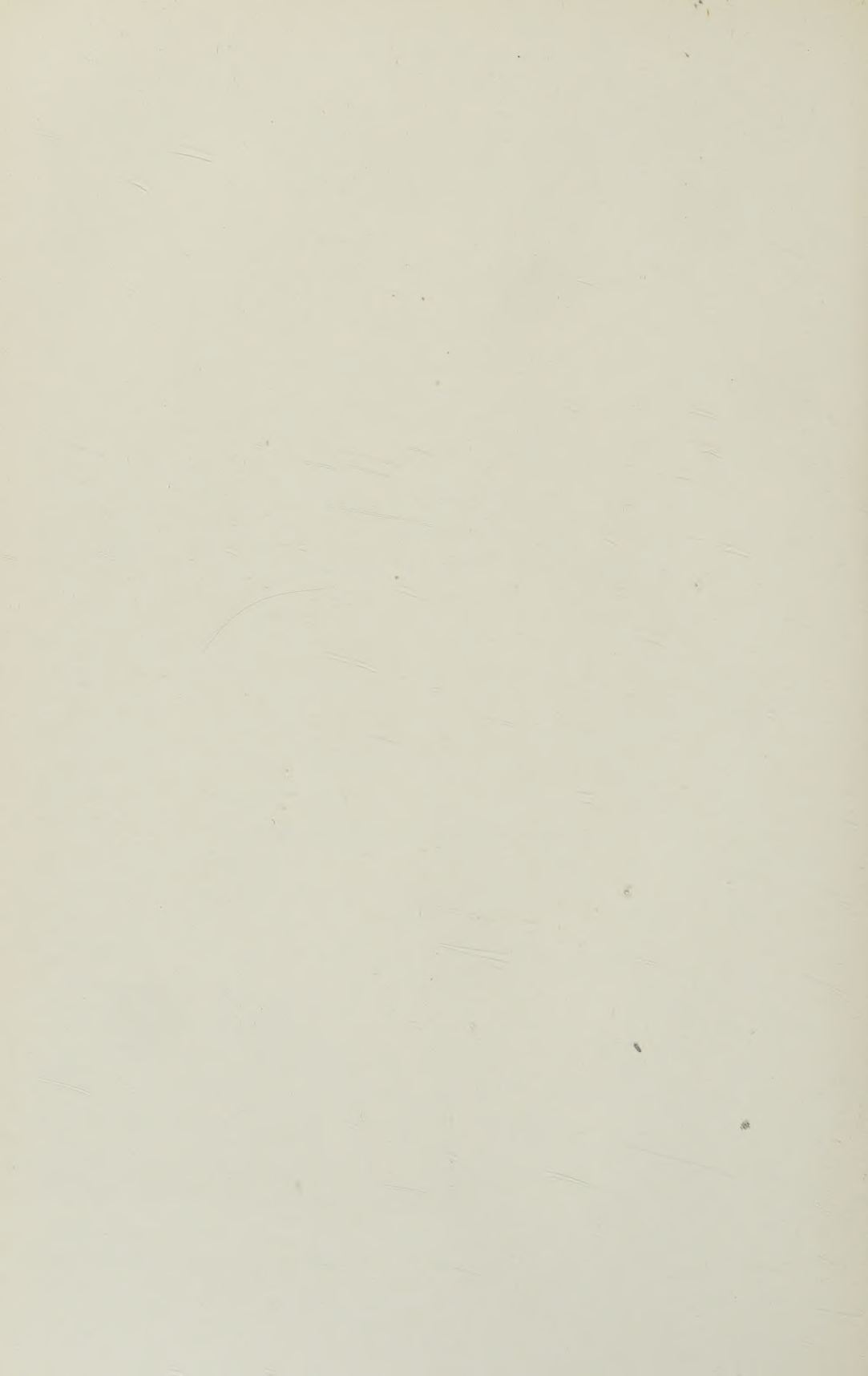
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A MON MAÎTRE

CH. DUFRAISSE

Professeur à l'Ecole de Physique et de Chimie

Hommage de ma profonde gratitude.



A MES PARENTS

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACIDE SULFOACÉTIQUE ET DE SES DÉRIVÉS

Par Roger VIEILLEFOSSE

INTRODUCTION

Le groupement sulfonique est resté longtemps sans intéresser beaucoup les biologistes. Peut-être leur semblait-il trop étranger aux milieux vivants, encore qu'il y occupe une place de marque avec la taurine, l'un des deux copules essentiels des acides biliaires chez la plupart des vertébrés.

Assurément, pour tout ce qui touche la fonction acide, le domaine de la vie est le royaume incontesté du carboxyle et des groupements dérivés. Le soufre, qui par ailleurs y joue un rôle si important, n'y figure guère que par ses formes réduites et non par ses formes oxygénées acides, mis à part l'acide sulfurique dont les esters acides ne sont pas rares. Il est d'ailleurs assez curieux de noter au passage que, sous cet état partiellement estérifié, l'acide sulfurique conjugué avec le scymnol tient lieu, dans la bile des squales, du constituant sulfoné qu'est la taurine pour la bile des autres vertébrés.

Confiné par la nature dans une mission aussi restreinte, le groupement sulfonique aurait dû voir ses attributions largement développées dans les produits artificiels qu'utilise la

thérapeutique, alors surtout que dans toutes les autres applications de la matière organique les corps sulfonés sont parmi les plus usités.

Il y a plus, l'exemple d'un composé comme la sulfimide benzoïque, avec son étonnante saveur sucrée, révélait chez le groupement sulfonique une aptitude à exercer des actions intenses sur l'organisme, sans parler du pouvoir hypnotique d'un groupement apparenté, la fonction sulfone, dans le sulfonal et ses analogues.

Et cependant, pour attirer l'attention des physiologistes sur l'intérêt des acides sulfoniques, il a fallu attendre la révélation par E. Fourneau et son école des extraordinaires propriétés de certaines sulfamides.

Ayant acquis, par ces considérations, le désir d'étudier la fonction sulfonique en vue d'utilisations thérapeutiques éventuelles, nous avons songé qu'il y aurait sans doute avantage à remplacer quelquefois, dans certaines structures, le carboxyle par son équivalent sulfonique. Parmi les acides carboxyliques où cette substitution était à envisager, l'acide malonique est celui qui nous a tenté dès l'abord, non seulement parce qu'il entre dans la composition des barbituriques, mais aussi parce que, la malonylurée étant un dérivé de la pyrimidine, l'acide malonique se trouve ipso facto en relation avec d'importantes classes de corps naturels, les dérivés simples ou complexes de la pyrimidine, tels la cytosine et autres constituants des acides nucléiques, la vitamine B₁, la vaste série des corps puriques, sans oublier l'alloxazine à laquelle se rattache la vitamine B₂.

Une autre raison, d'ordre purement chimique celle-ci, a contribué à notre choix : c'est l'extrême souplesse de l'acide malonique, en tant que réactif pour l'introduction de fonctions acides dans les molécules, ainsi que pour l'accomplissement de synthèses de toutes sortes.

Si, dans la molécule de l'acide malonique, $\text{CO}^2\text{H}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$, on remplace l'un après l'autre les deux CO^2H par SO^3H , on obtient respectivement l'acide sulfoacétique, $\text{SO}^3\text{H}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$, et l'acide méthionique, $\text{SO}^3\text{H}.\text{CH}^2.\text{SO}^3\text{H}$. L'acide sulfoacétique seul nous a occupé, bien que nous n'ayons pas négligé ce qui, dans l'histoire des deux autres, avait quelque utilité pour nos recherches.

Par périodes, certaines idées flottent dans l'air : ainsi en est-il de celle qui a suggéré notre étude. Alors que la chimie de l'acide sulfoacétique était en sommeil depuis de longues années, un travail animé par une inspiration semblable à la nôtre a paru depuis nos publications de prise de date, au moment où nous achevions la rédaction du présent mémoire : les auteurs n'avaient d'ailleurs pas eu connaissance de notre antériorité sur le sujet. Coïncidence singulière : un autre travail de la même veine, mais portant sur l'acide méthionique, a paru un peu plus tôt, pendant l'exécution de nos expériences.

Il y aurait quelque injustice à ne pas citer à ce propos van Charante, moins peut-être comme lointain précurseur dans les tentatives toujours infructueuses d'accès aux sulfo-barbituriques, que comme auteur de l'unique mémoire vraiment important de la littérature des analogues sulfonés de l'acide malonique.

On est surpris, en effet, de l'état rudimentaire où sont restées pendant près d'un siècle nos connaissances à l'égard de l'acide sulfoacétique. La seule étude ayant reçu quelque développement est celle de van Charante qui vient d'être évoquée : encore ne concerne-t-elle pas le premier terme de la série, mais son dérivé mésodiméthylé $\text{SO}^3\text{H}.\text{C}(\text{CH}^3)^2.\text{CO}^2\text{H}$.

En dehors de l'acide sulfoacétique lui-même et de ses sels, il n'avait été décrit comme dérivés, au début de notre

travail, qu'un ester et quelques uréides, préparés du reste, les uns et les autres, par synthèse indirecte seulement.

Le fait le plus saillant, qui ressortait de l'historique de ces travaux, était la difficulté qu'ont rencontrée les auteurs à transformer directement l'acide en ses dérivés, même les plus simples. En cela apparaissait déjà une énorme différence avec la série malonique parallèle. On y trouvait également la raison de l'indifférence, autrement inexplicable, des chimistes à l'égard d'une catégorie de dérivés au moins aussi intéressants que leurs équivalents maloniques. Il y avait là enfin l'indication d'une voie féconde où exercer notre activité.

Nous nous sommes donc consacré exclusivement à tirer parti de l'acide sulfoacétique comme matière première, à l'exclusion de toute méthode de synthèse indirecte.

Pourquoi tant de mal à transformer l'acide sulfoacétique, alors que rien n'est plus aisé avec l'acide malonique ? Le groupement sulfonique en est évidemment le principal responsable : moins actif que le carboxyle, il résistera souvent aux agents chimiques jusqu'à un point où le méthylène voisin commencera à être attaqué. L'obstacle sera déjà bien réduit si l'on supprime les hydrogènes trop réactifs du méthylène, en les remplaçant, par exemple, par des alcoyles. On obtiendra alors un édifice robuste, sur lequel on n'aura pas à craindre d'intensifier trop les actions chimiques. C'est pourquoi van Charante avait adopté la série diméthylsulfoacétique, où il parvint à des résultats qui n'avaient pas été obtenus dans la série de l'acide non substitué.

La fâcheuse paresse du groupement sulfonique n'a pas même la contrepartie profitable de faciliter la préparation des monodérivés de la fonction carboxylique, car ces acides sulfoniques, indistillables, sont difficiles à isoler par cristallisation, aussi bien libres que salifiés, par suite des

caractères extrêmes de leurs solubilités, habituellement trop fortes ou trop faibles.

Nous avons acquis ainsi la conviction qu'il fallait passer par une forme plus active chimiquement que la fonction sulfonique libre : nous avons choisi le chlorure sulfonique, groupement ayant, en plus de sa réactivité, l'avantage d'être distillable.

Il résulte de là que le dichlorure doit avoir en série sulfoacétique une importance qui ne lui revient pas en série malonique. Nous serions même porté à le considérer comme le terme essentiel dans la première, en tout cas celui dont l'absence explique le retard anormal du développement de cette classe de corps.

Aussi avons-nous commencé en étudiant la préparation du dichlorure sulfoacétique. Mettant à profit l'expérience des insuccès subis par nos devanciers, nous avons eu la bonne fortune non seulement d'obtenir ce composé pour la première fois mais de le former avec des rendements assez avantageux et une technique assez commode pour en faire un réactif réellement pratique.

L'étude approfondie qui a dû être faite de cette opération a permis de constater que la réaction génératrice du dichlorure n'est pas simple : nous en avons fait l'objet d'un travail à part, où se trouvent mises en relief des transformations assez peu habituelles, savoir : la production d'anhydrides-chlorures polymoléculaires.

Partant ensuite de notre nouveau chlorure, nous en avons préparé un certain nombre de dérivés simples : diamides, diesters aliphatiques, diesters phénoliques. Nous n'avons pas manqué, comme bien l'on pense, d'essayer la condensation avec l'urée en vue de parvenir au sulfobarbiturique ; mais, nous étant heurté aux mêmes difficultés que van Charante dans la série diméthylée, nous avons abandonné provisoirement ces essais.

La constitution non symétrique de l'acide sulfoacétique donne un intérêt particulier aux dérivés à fonctions mixtes. Il leur a été consacré une large place dans ces recherches, qui ont fourni des corps portant à la fois deux fonctions différemment accouplées parmi les suivantes : acide libre, chlorure d'acide, ester, amide.

Cette orientation particulière répondait à notre souci de créer des méthodes générales de préparation. Mais nous avons tenu également à établir nos formules sur des bases solides. Cette préoccupation s'est traduite par une étude concernant les monochlorures sulfoniques, à fonction acide libre ou ester, dont les constitutions règlent celles de tous les autres dérivés.

Nous formulons le vœu que nos modestes efforts aient pour conséquence de faciliter dans la suite les travaux sur la série sulfoacétique et de contribuer à l'essor de cette branche, jusqu'ici trop délaissée, de la chimie.

L'exposé va comporter six chapitres.

Chapitre I. — Aperçu historique sur la chimie de l'acide sulfoacétique et de ses dérivés. Etude spéciale de la préparation de l'acide.

Chapitre II. — Le dichlorure sulfoacétique ; étude documentaire et expérimentale de la préparation.

Chapitre III. — Les dérivés directs du dichlorure sulfoacétique.

Chapitre IV. — Les esters à fonctions mixtes et leurs dérivés.

Chapitre V. — Les diesters.

Chapitre VI. — Constitutions et mécanismes de réactions : monochlorure sulfonique et anhydrides-chlorures polymoléculaires de l'acide sulfoacétique.

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie organique du Collège de France sous la direction de M. le Professeur Ch. Dufraisse.

Nous sommes particulièrement heureux de l'occasion qui nous est aujourd'hui offerte de lui témoigner notre profonde reconnaissance et notre respectueuse affection.

Au cours des huit années passées sous sa bienveillante direction notre Maître nous a prodigué non seulement son temps mais encore ses conseils, qui ont parfois débordé largement le cadre du laboratoire : qu'il nous permette de lui adresser ici nos remerciements les plus chaleureux et l'expression de notre sincère attachement.

Nous remercions également M. le Professeur M. Delépine, Membre de l'Institut, des facilités qu'il a bien voulu nous accorder dans son laboratoire et de l'intérêt qu'il nous a constamment témoigné.

Enfin nous ne saurions oublier nos camarades du Laboratoire et nous remercions plus spécialement ceux qui nous ont aidé au cours de l'exécution de ce travail.

CHAPITRE I

APERÇU HISTORIQUE SUR LA CHIMIE DE L'ACIDE SULFOACÉTIQUE ET DE SES DÉRIVÉS : ÉTUDE SPÉCIALE DE LA PRÉPARATION DE L'ACIDE

Bien qu'il ait été découvert voici bientôt cent ans [Melsens (1) 1840], l'acide sulfoacétique n'a pas fait l'objet d'études bien développées : l'histoire tient en peu de lignes.

En particulier, au moment où nous avons entrepris nos recherches, les dérivés obtenus directement à partir de l'acide se réduisaient à quelques sels. Sans doute deux esters avaient-ils été entrevus, mais ils n'avaient pas été décrits. Par contre, quelques dérivés bien définis avaient été préparés par voie indirecte.

Nous limiterons cet aperçu historique à un résumé succinct des modes de formation de l'acide sulfoacétique et des principaux travaux se rapportant à la préparation des rares dérivés décrits.

Modes de formation de l'acide sulfoacétique

Le procédé le plus ancien, celui de Melsens (1, 2, 3), consistait à chauffer dans des conditions particulières l'acide acétique avec de l'acide sulfurique anhydre et à isoler le sel de baryum. Cette méthode fut modifiée ultérieurement par Franchimont (4) qui utilisait l'anhydride acétique au lieu de l'acide.

En dehors de cette méthode et de celles de Collmann (5), et de Stillich (6), par l'action des sulfites sur l'acide monochloracétique, qui sera décrite en détail plus loin, il a été indiqué quelques modes d'obtention, dont voici brièvement les principes :

L'acide chlorosulfonique chauffé en présence d'acide acétique (7) ou de chlorure d'acétyle (8) donne de l'acide sulfoacétique. Kammerer et Carius (9) l'ont obtenu par l'action du chlorure d'acétyle sur le sulfate d'argent à 120°.

Un certain nombre de composés organiques peuvent donner de l'acide sulfoacétique par oxydation. Citons les acides iséthionique $\text{CH}^2\text{OH}.\text{CH}^2.\text{SO}^3\text{H}$ (10), thioglycolique $\text{SH}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$ (11, 12), dithiodiglycolique (13) et méthinetrithioglycolique $(\text{OH}.\text{CO}.\text{CH}^2\text{S})^3 : \text{CH}$ (14).

Plus original est le procédé de Delépine et Eschenbrenner (15) par oxydation nitrique du sulfure d'éthylène, et aussi celui d'Andreasch (16) par oxydation nitrique de l'uréide sulfoacétique, corps lui-même obtenu par oxydation de la sulfohydantoïne (17).

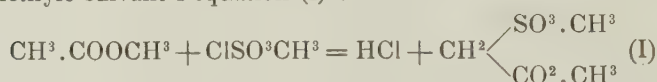
Les esters

Melsens (2, 3) semble avoir eu entre les mains un monoester éthylique $\text{SO}^3\text{H}.\text{CH}^2.\text{CO}^2.\text{C}^2\text{H}^5$ impur, en faisant agir l'acide chlorhydrique gazeux sur le sulfoacétate d'argent en suspension dans l'alcool ; mais il n'a pas réussi à purifier le sel de baryum.

Franchimont (18) et R. Manzelius (19) paraissent avoir eu de même, en 1888, le diester éthylique, en traitant le sel d'argent de l'acide sulfoacétique par l'iodure d'éthyle. Ils ne réussirent pas à purifier complètement cet ester et, en particulier, ne purent le distiller sans décomposition notable avec les appareils à vide dont ils disposaient à l'époque.

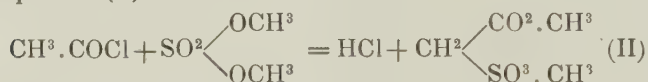
Le seul ester complètement décrit est l'ester diméthyl-ique préparé par Levaillant (20, 21) en 1935, suivant deux méthodes différentes.

a) L'acétate de méthyle réagit sur le chlorosulfonate de méthyle suivant l'équation (I) :



Ce procédé est à rapprocher de celui de Baumstark (7) pour la préparation de l'acide.

b) Le chlorure d'acétyle donne, par chauffage avec le sulfate diméthyl-ique, du sulfoacétate de méthyle suivant l'équation (II) :



Kammerer et Carius (9) ont décrit une technique analogue pour la préparation de l'acide.

La question des chlorures d'acide

Moins claire est la question des chlorures d'acide. On trouve d'abord une donnée assez vague de Vogt (22) concernant la transformation par réduction d'un chlorure mal défini de l'acide sulfoacétique en acide thioacétique.

Le seul travail important sur la préparation des chlorures de l'acide sulfoacétique est dû à Siemens (23) : par traitement de l'acide sulfoacétique par le pentachlorure de phosphore cet auteur avait cru obtenir le dichlorure de l'acide sulfoacétique. En réalité, le mélange résultant a une composition indéterminée.

L'utilisation de l'oxychlorure de phosphore n'a pas donné de meilleurs résultats en ce qui concerne l'obtention du dichlorure non substitué.

Autres dérivés

La rapide énumération précédente montre que, mis à part les sels, on ne trouve dans la littérature aucun dérivé obtenu directement à partir de l'acide sulfoacétique qui soit décrit avec précision. Seuls sont bien définis les produits préparés par des méthodes indirectes, comme l'ester diméthylque vu plus haut, ou comme certains autres composés que nous allons citer simplement.

L'acide monochlorosulfoacétique $\text{SO}^3\text{H}.\text{CHCl}.\text{CO}^2\text{H}$ a été préparé par l'action du sulfite de potassium sur l'acide trichloracétique (24), ou de l'acide chlorosulfonique sur l'acide monochloracétique (25) suivant l'équation :



Par oxydation de la sulfohydantoïne, Andreasch obtint (17) en 1880 l'uréide de l'acide sulfoacétique $\text{NH}^2.\text{CO}.\text{NH}.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{SO}^3\text{H}$. Il devait, 42 ans plus tard, reprendre ces préparations (26-27), et par chauffage des chloracétalcoylurées avec le sulfite de potassium, obtenir une série d'uréides substitués ; ces uréides étaient du type :



Andreasch obtint également une acétamide acide sulfo-
nique



par l'action de la chloroacétamide sur le sulfite de potassium.

Notre travail expérimental était terminé et ses principaux résultats résumés dans deux notes préliminaires (28, 29) quand a paru une description du dichlorure sulfoacétique par Bodendorf et Senger (30). Nous avons ajouté aux chapitres correspondants de notre rédaction les observations soulevées par le travail de ces auteurs.

Préparation de l'acide sulfoacétique

Nous avons utilisé pour la préparation de l'acide sulfoacétique le procédé de Stillich (6) qui consiste essentiellement à traiter à l'ébullition le monochloracétate de sodium par le sulfite de sodium.

La réaction est représentée par l'équation suivante .



dont l'étude cinétique a été faite récemment (31) par Backer et van Mels.

Nous avons préféré cette méthode aux procédés directs de Melsens et Franchimont car, bien que plus longue en apparence, elle paraissait susceptible de donner d'une façon plus régulière l'acide sulfoacétique pur.

Ayant rencontré un certain nombre de difficultés au cours de ces préparations, il ne nous paraît pas inutile d'en préciser quelques points.

Rappelons d'abord la série des opérations mises en jeu pour la purification de l'acide sulfoacétique.

Le produit de réaction du sulfite sur le monochloracétate est d'abord précipité par le chlorure de baryum sous forme de sulfoacétate de baryum. Celui-ci, après lavage pour éliminer les chlorures, est traité par l'acide sulfurique en léger excès ; il y a précipitation du sulfate de baryum. L'excès d'acide sulfurique est éliminé ensuite par le carbonate de plomb.

La neutralisation totale de l'excès d'acide sulfurique est mise en évidence par la formation de sulfoacétate de plomb soluble, mais précipitable par l'hydrogène sulfuré. Les traces d'acide chlorhydrique, provenant des chlorures par défaut du lavage, peuvent être éliminées par l'oxyde d'argent. D'après Stillich, on obtiendrait d'abord un précipité de sulfate de baryum, lorsqu'on reprend le produit de la

réaction par le chlorure de baryum ; c'est seulement dans un second temps que cristalliserait le sulfoacétate de baryum. Nous n'avons rien observé de semblable et nous avons toujours eu d'emblée précipitation quasi totale du sulfoacétate de baryum à tel point que le traitement à l'alcool, préconisé par Stillich pour récupérer tout le sulfoacétate, nous a paru inutile.

Ce fait est à rapprocher des observations de Melsens (2), de Delépine et Eschenbrenner (15) concernant la solubilité du sulfoacétate de baryum. Ces auteurs ont noté, en effet, que le sel une fois précipité était extrêmement difficile à redissoudre, et en fait on peut le considérer comme presque insoluble.

Il est indispensable au cours de ces divers traitements d'employer des réactifs absolument purs et en particulier exempts de sels minéraux étrangers. Le charbon actif utilisé à la fin de la réaction pour décolorer la solution concentrée d'acide doit être soigneusement exempt de métaux, principalement de calcium, sinon on est exposé à perdre complètement une préparation, par transformation d'une partie de l'acide sulfoacétique en sulfoacétate de calcium, ce métal étant ensuite pratiquement impossible à éliminer.

Signalons enfin que l'adjonction d'alcool au cours de la neutralisation par le carbonate de plomb est inutile, le sulfoacétate de plomb est suffisamment soluble dans l'eau pour être décelé, dès sa formation, par l'hydrogène sulfuré.

Technique

1° Préparation du sulfoacétate de baryum

Dans un ballon d'un litre et demi contenant 300 cc. d'eau on dissout 50 gr. d'acide monochloracétique ; on ajoute ensuite par petites portions 76 gr. de carbonate de sodium cristallisé et 130 gr. de sulfite de sodium cristallisé.

On porte le mélange à l'ébullition jusqu'à ce qu'une touche d'essai ne décolore plus un papier au permanganate acide ou que cette décoloration devienne très lente. Ceci est obtenu en général après une heure d'ébullition.

On prépare en même temps une solution chaude de 130 gr. de chlorure de baryum dans 200 cc. d'eau distillée. (cette solution est presque saturée à 80°.)

Lorsque la réaction au permanganate est devenue négative, on verse immédiatement dans le produit de la réaction la solution de chlorure de baryum chaude. Il précipite du sulfoacétate de baryum cristallin qu'on essore après refroidissement.

Ce sulfoacétate de baryum est souillé de chlorure. On le lave plusieurs fois en le mettant en suspension dans l'eau distillée et l'essorant jusqu'à disparition complète de la réaction des chlorures dans le filtrat. Le sel est alors desséché sous vide sulfurique ; il cristallise avec deux molécules d'eau.

2° Obtention de l'acide

On met en suspension dans 50 cc. d'eau 100 gr. de sulfoacétate de baryum desséché, on ajoute ensuite, et en agitant, 321 gr. d'acide sulfurique au 1/10 correspondant à un excès d'environ 2 % par rapport à la quantité théorique.

On termine la précipitation du sulfate de baryum par une ébullition de 15 minutes, et l'on essore le précipité. Le filtrat contient à ce moment de l'acide sulfoacétique et un peu d'acide sulfurique. On y ajoute par petites portions du carbonate de plomb jusqu'à ce qu'une prise d'essai filtrée et limpide donne un précipité noir par l'hydrogène sulfuré.

A ce moment tout l'acide sulfurique est précipité à l'état de sulfate de plomb et l'excès de carbonate de plomb

se transforme en sulfoacétate de plomb qui passe en solution et est décelable par l'hydrogène sulfuré. Le liquide filtré pour séparer le sulfate de plomb, est traité par l'hydrogène sulfuré. Après une deuxième filtration pour éliminer le précipité du sulfure de plomb, on chauffe au bain-marie bouillant, en présence d'un peu de noir animal décolorant, pendant une demi-heure. On filtre une dernière fois et on concentre l'acide sulfoacétique, d'abord par distillation de l'eau sous vide, puis par évaporation en capsule, dans une cloche à vide sulfurique.

L'acide sulfoacétique ainsi obtenu est un corps extrêmement hygroscopique. On le laisse sur acide sulfurique jusqu'à ce qu'il prenne une consistance pâteuse et à ce moment on le fait recristalliser par agitation ; il se prend en une masse blanche cristalline, avec fort dégagement de chaleur. On achève la dessiccation pendant quelques jours sous vide, en présence d'acide sulfurique, puis on conserve dans une cloche à chlorure de calcium. Il ne faut pas amorcer trop tôt la cristallisation, sinon la masse garde sa consistance pâteuse qui rend la dessiccation ultérieure plus malaisée. Le rendement est voisin de 65 %.

Le point de fusion est de 86° , mais sa détermination n'est pas très précise, à cause de l'extrême sensibilité du produit à l'humidité.

Bibliographie

1. MELSSENS. — *C.R.*, **11**. (1840), 362.
2. MELSSENS. — *Acad. Royale de Bruxelles. Mémoires couronnés*, **16**. (1843).
3. MELSSENS. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), **10**. (1844), 370.
J. prakt. Chem., **32**. (1844), 71.
Ann. Chem., **52**. (1844), 275.
4. FRANCHIMONT. — *C.R.*, **92**. (1881), 1054.
5. COLLMANN. — *Ann. Chem.*, **148**. (1868), 101.
6. O. STILLICH. — *J. prakt. Chem.* (2), **73**. (1906), 538.

7. BAUMSTARK. — *Ann. Chem.*, **140**. (1866), 75.
 8. M. KRAJCINOVIC. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **59**. (1926), 2117.
 9. KAMMERER et CARIUS. — *Ann. Chem.*, **131**. (1864), 153.
 10. Friedrich CARL. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **14**. (1881), 63.
 11. J.C. GHOSH et B.C. KAR. — *J. Indian Chem. Soc.*, **11**. (1934), 485.
 12. CARIUS. — *Ann. Chem.*, **124**. (1862), 43.
 13. Alfons SCHÖBERL. — *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.*, **216**. (1933), 193.
 14. B. HOLMBERG. — *Ann. Chem.*, **353**. (1907), 131.
 15. Marcel DELÉPINE et ESCHENBRENNER. — *Bull. Soc. Chim.*, (4), **33**. (1923), 703.
 16. R. ANDREASCH. — *Mon. für Chemie*, **4**. (1883), 131.
 17. R. ANDREASCH. — *Mon. für Chemie*, **1**. (1880), 446.
 18. FRANCHIMONT. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **7**. (1888), 25.
 19. R. MANZELIUS. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **21**. (1888), 1550.
 20. LEVAILLANT. — *C.R.*, **200**. (1935), 1053.
 21. LEVAILLANT. — *Ann. de Chim.* (11), **6**. (1936), 459.
 22. Carl VOGT. — *Ann. Chem.*, **119**. (1861), 142.
 23. R. SIEMENS. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **6**. (1873), 659.
 24. B. RATHKE. — *Ann. Chem.*, **161**. (1872), 149.
 25. R. ANDREASCH. — *Mon. für Chemie*, **7**. (1886), 158.
 26. R. ANDREASCH. — *Mon. für Chemie*, **43**. (1922), 485.
 27. R. ANDREASCH. — *Mon. für Chemie*, **45**. (1924), 1.
 28. Roger VIEILLEFOSSE. — *Bull. Soc. Chim.* (5), **5**. (1938), 808.
 29. Roger VIEILLEFOSSE. — *Bull. Soc. Chim.* (5), **6**. (1939), 34.
 30. K. BODENDORF et N. SENGEL. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **72**. (1939), 571.
 31. H.J. BACKER et W.H. VAN MELS. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **49**. (1930), 177.
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **49**. (1930), 363.
-

CHAPITRE II

LE DICHLORURE SULFOACETIQUE : $\text{COCl} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{SO}^2\text{Cl}$ ETUDE DOCUMENTAIRE ET EXPERIMENTALE DE LA PREPARATION DESCRIPTION. — PROPRIETES PRINCIPALES

Alors que le dichlorure de malonyle, $\text{COCl} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{COCl}$, n'a tenu qu'une place assez effacée dans le développement de la série malonique, nous estimons que le dichlorure d'acide est la clef de voûte de la série sulfoacétique. La raison de cette différence est assez importante pour qu'on l'explicite car elle éclaire les principales difficultés qui ont entravé le développement de cette chimie dans le passé et qui risqueraient de le gêner dans l'avenir.

Les deux fonctions acides de l'acide sulfoacétique sont inégales, contrairement à celles de l'acide malonique, et aussi de son analogue disulfonique, l'acide méthionique $\text{CH}^2(\text{SO}^3\text{H})^2$. Mais, plus encore que sur les formules des deux fonctions, cette inégalité porte sur leurs aptitudes réactionnelles. D'une part, en effet, le carboxyle, d'acidité relativement faible, présente une grande souplesse chimique et se prête à des transformations variées. D'autre part, au contraire, le groupement sulfonique, de force acide relativement grande, est peu enclin aux réactions régulières, autres que la salification. Pour préparer une fonction dérivée de la fonction acide sulfonique, amide ou ester par exemple, il est nécessaire, ou au moins considérablement plus commode de passer par la fonction chlorure sulfonique $\text{K} \cdot \text{SO}^2\text{Cl}$.

Comme le chlorure carboxylique, $R.COCl$, se forme plus facilement, il s'ensuit que le dichlorure $COCl.CH^2.SO^2Cl$ sera l'intermédiaire à peu près obligé de beaucoup des substances formées à partir de l'acide sulfoacétique.

On pourrait croire que l'inégalité des aptitudes réactionnelles des deux fonctions acides devrait être une particularité favorable à la préparation des dérivés à fonctions mixtes. Il n'en est rien, ainsi que le donnent déjà à supposer les vaines tentatives de nos devanciers. Certes, on obtiendra sans peine la transformation du carboxyle, mais on se heurtera toujours à l'inertie du reste sulfonique. On n'aura même pas la ressource de préparer de manière satisfaisante par cette voie les dérivés à fonction acide sulfonique libre, car, pour les extraire du milieu réagissant et les purifier, il faudrait les distiller ou les faire cristalliser. Or, ils sont indistillables, de même que tous les acides sulfoniques, et, de plus, la complexité des mélanges résultants rend souvent illusoire la séparation des sels en cristaux purs (cf. Melsens : 1, 2).

Toutefois, il n'est pas impossible d'aboutir aux dérivés mixtes en faisant réagir successivement les deux fonctions, mais, comme nous le montrerons plus loin, c'est à la condition de passer par le chlorure sulfonique. Or, cette chloruration de la fonction sulfonique est plus délicate à conduire sur une molécule dont la fonction carboxylique est déjà transformée, que sur la molécule initiale, bien plus robuste avec ses deux acidités libres. Pour mener à bien cette chloruration mixte, il était indispensable de savoir préalablement comment se gouvernait la chloruration simple.

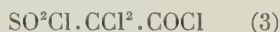
Il y avait ainsi une deuxième raison de réussir à tout prix la préparation du dichlorure, sans quoi le domaine des dérivés sulfoacétiques risquait de rester encore aussi fermé qu'il l'a été depuis un siècle.

Pour y parvenir, nous avons entrepris une étude bibliographique et expérimentale, dont nous allons résumer les données les plus saillantes.

Données antérieures au sujet de la préparation

Comme il a été indiqué dans le rappel historique, le seul travail important que nous ayons trouvé sur la préparation du chlorure de l'acide sulfoacétique est celui de Siemens en 1873. Par l'action du pentachlorure de phosphore à l'ébullition sur le sulfoacétate de sodium, cet auteur obtint un produit incolore distillant entre 130 et 135° sous une pression de 645 millimètres de mercure.

Siemens observa au cours de la réaction un dégagement d'acide chlorhydrique assez abondant pour indiquer l'existence d'une substitution. L'analyse correspondait à la formule d'un dichlorure monochloré $\text{SO}^2\text{Cl}.\text{CHCl}.\text{COCl}$. Cependant le comportement chimique de ce dérivé paraissait fort curieux : traité par l'eau il se décomposait avec dégagement de gaz carbonique pur et transformation en sulfochlorure de trichlorométhyle $\text{CCl}^3.\text{SO}^2\text{Cl}$. Cette réaction s'accordant mal avec la formule proposée, Siemens supposa qu'il s'était formé en réalité un mélange des trois dérivés possibles :



obtenus avec 0, 1 ou 2 substitutions de chlore aux atomes d'hydrogène du groupement méthylénique. Ce serait le produit 3 entièrement chloré, qui se décomposerait sous l'action de l'eau en sulfochlorure de trichlorométhyle et gaz carbonique suivant la réaction



Cette réaction reste peu vraisemblable et la formule proposée par Siemens est donc suspecte.

Elle le devient encore plus si l'on considère la température de distillation. Le point d'ébullition, 130° sous 645 millimètres, attribué à ce prétendu chlorodichlorure est certainement beaucoup trop bas. Il correspond, en effet, à une volatilité déjà plus grande que celle du dichlorure de malonyle, $\text{COCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$, puisque le point d'ébullition donné pour ce corps est 58° sous 27 millimètres, ce qui correspond, pour une pression de 645 millimètres à une température notablement plus élevée que 130° .

Or, d'après les exemples connus, le remplacement de COCl par SO_2Cl occasionne, non pas un abaissement, mais au contraire une forte élévation du point d'ébullition. Ainsi lorsqu'on passe du chlorure d'acétyle, $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$, au chlorure d'acide méthanesulfonique, $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$, le point d'ébullition s'élève de 51° à 161° sous 730 millimètres de mercure. De même, on note une augmentation de 50° environ à la pression normale, lorsqu'on passe du chlorure de benzoyle $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$ au chlorure d'acide benzène sulfonique $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$.

Enfin, l'introduction complémentaire d'un chlore comme substituant a pour effet d'élever encore le point d'ébullition.

Compte tenu de ces observations, on peut estimer que le point d'ébullition donné par Siemens est trop bas de 100° au moins pour la pression indiquée.

Ce calcul s'accorde d'ailleurs parfaitement avec le point d'ébullition (90° sous 8 millimètres) que nous avons trouvé nous-même pour le dichlorure non substitué $\text{COCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$.

En résumé, il est à peu près certain que Siemens n'a pas

obtenu le dichlorure monochloré qu'il avait cru préparer, mais un mélange indéterminé sur la nature duquel nous ne ferons aucune hypothèse.

En fait, l'auteur s'est heurté dans cette recherche aux mêmes difficultés que celles qui ont été rencontrées un peu plus tard quand on a essayé de préparer le dichlorure de l'acide malonique.

Pour ce dernier Victor Auger (3) a trouvé la solution en utilisant le chlorure de thionyle comme agent de chloruration.

Selon toutes probabilités, on a dû penser depuis à appliquer cette réaction à l'acide sulfoacétique. Le fait qu'il n'en ait rien paru, prouve déjà que la transposition de cette réaction d'un acide à l'autre n'était pas facile, tout au moins directement.

Au contraire, si l'on supprime les deux hydrogènes du groupement méthylénique de l'acide sulfoacétique et qu'on les remplace, par exemple, par des alcoyles, il n'y a plus de risque de phénomènes de substitution, et pour les composés de cette sorte, rien ne s'oppose à l'emploi d'agents chlorurants énergiques comme les chlorures de phosphore.

C'est ce que constatait van Charante (4) en 1905 et c'est la raison pour laquelle il a préféré étudier l'acide diméthylsulfoacétique ou acide sulfoisobutyrique, $\text{SO}^3\text{H}.\text{C}(\text{CH}^3)^2$. CO^2H , plutôt que le premier terme de la série, l'acide sulfoacétique. Il opérait avec le pentachlorure de phosphore agissant à basse température sur le sel de sodium de son acide, et il prépara ainsi le dichlorure $\text{SO}^2\text{Cl}.\text{C}(\text{CH}^3)^2.\text{COCl}$, à partir duquel, il obtint un certain nombre de corps à fonctions acides ou esters.

Rien ne prouve cependant qu'il soit impossible, dans le cas de l'acide sulfoacétique, d'éviter la substitution aux

hydrogènes du groupement méthylénique, en prenant un ensemble de précautions convenables.

Les travaux de Schroeter (5) et de Bauer et Jenkins (6) sur l'acide méthylène disulfonique $\text{SO}^3\text{H}.\text{CH}_2.\text{SO}^3\text{H}$, apportent à ce sujet une indication précieuse : dans des conditions expérimentales appropriées, le pentachlorure de phosphore a fourni le dichlorure $\text{SO}^2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{SO}^2\text{Cl}$, avec de bons rendements.

On pourrait supposer, il est vrai, que le groupement méthylénique de l'acide méthylènedisulfonique, est moins sensible que celui de l'acide sulfoacétique ; mais la différence ne doit pas être telle que le pentachlorure convienne bien pour l'un des acides et soit absolument prohibé pour l'autre.

En résumé, les documents rassemblés, tout en laissant prévoir de sérieuses difficultés, apportaient une série de renseignements des plus utiles pour orienter et faire aboutir les recherches sur l'obtention du dichlorure sulfoacétique.

Etude expérimentale de la préparation

Etudes préliminaires. — Quelques essais de préparation furent d'abord effectués avec le trichlorure et avec l'oxychlorure de phosphore. Ils se montrèrent infructueux et furent vite abandonnés car ces agents de chloruration ont un inconvénient d'ordre général qui s'aggrave dans le cas de l'acide sulfoacétique : c'est de former dans la réaction, ou déjà même simplement avec l'humidité, des acides (phosphoreux ou phosphorique) non volatils. Le résidu fixe, résultant, constitue ensuite une gêne considérable à la distillation, surtout si l'on tient compte de ce que, dans des

essais préliminaires, les rendements sont souvent mauvais.

Or l'acide sulfoacétique cristallise déjà avec deux molécules d'eau ; de plus, très hygroscopique, il prend encore un supplément d'humidité au cours de toutes les manipulations, aussi rapides soient-elles. C'est dire que ces agents de chloruration deviennent d'un emploi vraiment malaisé dans ces conditions.

Van Charante, déjà cité, a indiqué dans sa technique de préparation du chlorure de l'acide sulfoisobutyrique un autre inconvénient des chlorures de phosphore : c'est la difficulté que l'on éprouve à s'en débarrasser complètement lors de la purification.

Nous avons alors porté nos efforts sur l'action du chlorure de thionyle, avec lequel nous n'avions à craindre ni la formation de matières indistillables, ni l'attaque du méthylène.

Les premiers essais cependant furent peu encourageants. Après 3 à 4 heures de chauffage au reflux on ne réussit à recueillir qu'une ou deux gouttes de liquide, sans qu'il soit possible d'en préciser le point d'ébullition.

Devant cet échec nous avons alors pensé à utiliser le chlorure de thionyle, à une température plus élevée, en opérant en tube scellé.

Sous une forme différente et en utilisant la surchauffe, Kyrides (7) a réussi plus récemment la préparation du chlorure de phtalyle par le chlorure de thionyle, ce qui n'avait jamais été obtenu en dépit de nombreuses tentatives (8, 9).

Au cours de nos premiers essais, nous n'avions pas envisagé la surchauffe comme procédé de préparation. Nous avons pu cependant constater par la suite qu'elle donnait également des résultats, mais nous avons pensé que le

chauffage en tube scellé devait nous permettre des réactions plus régulières et de meilleurs rendements (*).

La présence de quantités notables d'eau dans l'acide sulfoacétique nous a incité à opérer en deux temps : un premier chauffage au reflux à l'ébullition permet la destruction de l'eau et évite par la suite le développement d'une trop grande pression dans le tube scellé.

Une autre raison d'opérer d'abord à l'air libre nous était donnée par l'examen des premières phases de la réaction : la dissolution de l'acide ne se fait en effet que très lentement, même en présence d'un grand excès de chlorure de thionyle ; il semble donc qu'il se produit une réaction préliminaire, lente, au cours du chauffage à l'air libre. Cette réaction supposait un départ préalable d'acide chlorhydrique qu'il était préférable de laisser également dégager avant d'opérer en tube scellé.

Technique. — On traite à l'ébullition au reflux 10 grammes d'acide sulfoacétique conservé sous vide sulfurique, par 20 à 25 cc. de chlorure de thionyle jusqu'à dissolution complète de l'acide, soit pendant 5 à 6 heures ; le liquide doit être devenu limpide. Il peut arriver qu'il y ait, par suite d'une mauvaise ébullition, des phénomènes de surchauffe ; dans ce cas le produit de réaction peut devenir très coloré. Le contenu du tube à réaction est versé encore

(*) Bodendorf et Senger (10) ont annoncé que le dichlorure se formait, avec 36 % de rendement, par un simple chauffage relativement court (5 heures), à la pression normale. Nous ne pensons pas qu'il en soit réellement ainsi.

Quand, après le chauffage au reflux, on prend le soin d'éliminer tout le chlorure de thionyle sous un bon vide à basse température, on ne peut pas extraire du résidu de quantité appréciable de dichlorure. Mais si l'on soumet trop tôt la masse à la distillation et surtout si l'on chauffe pour éliminer le chlorure de thionyle, on peut obtenir du dichlorure, dont la formation est due manifestement à la surchauffe.

De toute manière, il est plus avantageux et plus sûr d'opérer en tube scellé.

chaud dans un tube de pyrex de 20 à 30 millimètres de diamètre, de 20 cm. de long, de 2 à 3 mm. d'épaisseur. Ce tube est rempli à moitié de son volume et scellé, puis mis à chauffer au bain d'huile, 3 heures à 120°. On le laisse ensuite refroidir et on procède à son ouverture. Cette opération exige certaines précautions à cause de la pression des gaz et aussi de leur solubilité : si l'on ouvrait le tube en brisant simplement la pointe, la totalité du liquide serait projetée à l'extérieur sans qu'il soit possible de le recueillir ou de le récupérer. Voici comment nous procédons pour éviter cet accident qui nous est arrivé plusieurs fois au cours de la mise au point de la technique.

Le tube débarrassé de sa chemise métallique de protection est plongé dans un mélange de glace et de sel à une température de — 20°. On l'y maintient une demi-heure, puis on brise la pointe du tube sans le sortir du mélange réfrigérant. Il y a départ de gaz sans entraînement de liquide, si l'on a opéré correctement. Il est à noter, d'ailleurs, que la pression est d'autant plus faible que la durée de chauffage préliminaire à la pression normale a été plus longue. Nous en discuterons la raison avec le mécanisme.

Le tube étant ouvert, il importe de ne le réchauffer que lentement et en agitant le liquide pour faciliter le départ des gaz dissous. Le produit réchauffé est ensuite versé dans un ballon et distillé sous le vide de la trompe à eau après élimination du chlorure de thionyle.

Il convient de prendre naturellement toutes précautions pour éviter l'introduction d'humidité, qui, ainsi que nous le verrons ultérieurement, transformerait le dichlorure en un monochlorure fixe indistillable.

Les différentes fractions sont recueillies directement dans des tubes tarés prêts à sceller. Trois tours de rectification sont nécessaires pour obtenir un produit pur. Le rendement est de 70 %.

Propriétés du dichlorure

Le dichlorure $\text{SO}^2\text{Cl} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{COCl}$ ($\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^3\text{Cl}^2\text{S}=177$) est un liquide incolore à odeur piquante. Il bout à 90° sous 8 millimètres (11).

Densité. — Pour éviter l'action de l'humidité nous avons rempli le picnomètre sous vide, au cours de la troisième rectification, en y faisant couler le dichlorure goutte à goutte par l'intermédiaire d'un petit entonnoir dont la pointe effilée plongeait dans le réservoir.

L'ensemble du picnomètre et de l'entonnoir était placé dans l'intérieur d'un tube branché sur le séparateur.

L'excès de dichlorure introduit était ensuite enlevé après la distillation par les procédés habituels mais en n'ôtant le bouchon du picnomètre que le moins de temps possible.

$$D_{15}=1,669 \quad \text{Coeff. : } -0,0013 \text{ par degré}$$

Indice de réfraction :

$$n_D^{23}=1,4920$$

Il a été déterminé au réfractomètre de Abbe en faisant couler sur la platine une goutte de dichlorure extrait d'une ampoule.

Ces ampoules qui nous ont également servi pour les analyses étaient remplies dans l'appareil à-distiller. Pour ce faire, elles étaient disposées la pointe en bas dans un tube fixé au séparateur. Lorsqu'on arrêtait la rectification et qu'on laissait rentrer l'air dans l'appareil, les ampoules dont la pointe plongeait dans le liquide se remplissaient et étaient ensuite immédiatement scellées dès le débranchement de l'appareil.

Le dichlorure a été identifié par des dosages directs et aussi par l'analyse des différentes amides qu'il a permis

d'obtenir. Lorsqu'il a été purifié par de nombreuses rectifications, il est parfaitement stable et se conserve sans se colorer.

Nous avons observé surtout dans les fractions contenant des têtes, l'apparition d'une coloration rouge violet intense, au niveau où le tube a été scellé. Cette coloration se transmet ensuite à l'ensemble du liquide. Nous ne l'avons pas étudié et nous ignorons sa cause.

a) *Dosage d'acidité :*

0 gr. 9322 de dichlorure sont hydrolysés dans une solution titrée de soude ; le titrage par retour donne 181,56 comme masse de l'équivalent d'acide ; l'équivalent calculé est de 177, en admettant quatre acidités par molécule, soit une acidité carboxylique, une acidité sulfonique et deux acidités chlorhydriques.

b) *Dosage du chlore :*

1^{er} dosage. — poids de substance 0 gr. 0989

dosage du chlore: équivalent de chlore.	88,2
calculé.	88,5

2^e dosage. — poids de substance 0 gr. 0896

dosage de chlore: équivalent de chlore.	88,62
calculé.	88,5

c) *Hydrolyse :*

0 gr. 2280 de dichlorure sont hydrolysés lentement à l'air par addition d'une goutte d'acide chlorhydrique pur pour le retour à l'acide initial.

Au bout de 48 heures on place l'ampoule ouverte contenant le produit dans un exsiccateur à acide sulfurique et on maintient le vide pendant une nouvelle période de 48

heures ; on obtient 0 gr. 2040 de produit cristallisé, calculé pour $\text{SO}^3\text{H}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$, $1\text{H}^2\text{O}$: 0 gr. 2035. Par chauffage sous vide à 130° pour éliminer l'eau de cristallisation on obtient 0 gr. 1862, calculé pour $\text{SO}^3\text{H}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$ anhydre : 0 gr. 180.

Le produit est extrêmement hygroscopique et il est difficile d'empêcher un début de rehydratation au cours des manipulations ce qui justifie la différence de 6 mmgr. observée sur l'acide anhydre.

Bibliographie

1. MELSENS. — *Acad. Royale de Bruxelles. Mémoires couronnés*, **16**. (1843).
 2. MELSENS. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), **10**. (1844), 370.
 3. Victor AUGER. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (6), **22**. (1891), 289.
 4. J.M. VAN CHARANTE. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **24**. (1905), 69.
 5. G. SCHROETER. — *Ann. Chem.*, **418**. (1919), 161.
 6. J.C. BAUER et Glenn. JENKINS. — *J. of the Am. Pharm. Ass.*, **26**. (1937), 485.
 7. L.P. KYRIDES. — *J. Am. Chem. Soc.*, **59**. (1937), 206.
 8. MEYER. — *Mon. für Chemie*, **22**. (1901), 437.
 9. CARRE et LIBERMANN. — *C.R.*, **199**. (1934), 1422.
 10. K. BODENDORF et N. SENCER. — *Ber. d. Chem. Gesells*, **72**. (1939), 571.
 11. Roger VIEILLEFOSSE. — *Bull. Soc. Chim.* (5), **5**. (1938), 808.
-

CHAPITRE III

LES DERIVES DIRECTS DU DICHLORURE SULFOACETIQUE

Théoriquement deux sortes de composés dérivent du dichlorure de l'acide sulfoacétique : les uns correspondent à une substitution symétrique des deux atomes de chlore, les autres à une seule substitution. Pour ces derniers, suivant l'atome de chlore substitué, on obtient les dérivés de la fonction carboxylique ou ceux de la fonction sulfonique, d'où, au total trois séries de dérivés.

Dans la pratique, il était déjà à prévoir que l'une des fonctions serait plus réactive que l'autre, et, par suite, il fallait s'attendre à observer régulièrement la première substitution sur la même fonction. C'est ce que l'expérience a confirmé.

Nous établirons au Chapitre VI que la fonction attaquée la première est celle qui correspond au carboxyle ; les constitutions des corps qui vont être décrits découlent de cette conclusion. La nomenclature adoptée est la suivante :

1° les dérivés symétriques vont être désignés par les préfixes di ou bis précédant le nom de la fonction, par exemple : diester éthylique de l'acide sulfoacétique, bis-diphénylamide de l'acide sulfoacétique et bis-méthylanilide de l'acide sulfoacétique ;

2° pour les dérivés non symétriques, on énoncera les noms des deux fonctions, en spécifiant pour chacune d'elles

la fonction acide dont elle dérive, par exemple : diphényl-carboxyamide ester sulfo-éthylique, ester carboxyéthylique acide sulfonique.

Nous examinerons dans ce chapitre l'action de l'eau, des amines et des phénols ; l'action des alcools qui est un peu plus compliquée fera l'objet d'une étude à part.

Sulfochlorure acide carboxylique (*)



Par action ménagée de l'eau, on réussit à arrêter l'attaque du dichlorure à la fonction carboxylique : il en résulte le sulfochlorure acide carboxylique. C'est ce que l'on observe déjà quand on abandonne à l'air libre un tube à ouverture étroite contenant un peu de dichlorure sulfoacétique : il se développe au bout de quelques heures une abondante cristallisation du monochlorure. Peu à peu, les cristaux disparaissent en se liquéfiant progressivement.

L'humidité continuant à agir, la deuxième fonction chlorure d'acide est attaquée à son tour et l'on retrouve finalement l'acide sulfoacétique, trop hygroscopique pour cristalliser dans ces conditions.

Si, au contraire, on scelle le tube dès le début de la cristallisation, la seconde transformation ne se fait pas et l'on peut conserver indéfiniment le sulfochlorure carboxylique sous forme de prismes incolores.

Ce mode de formation ne se prêtait guère à l'obtention d'une quantité importante de dichlorure : nous avons étudié et mis au point une technique de préparation plus pratique.

(*) Au cours de la rédaction de ce travail Bodendorf et Senger (1) ont donné une formule différente pour ce dérivé. On verra au chapitre VI une discussion au sujet de la formule présentée par ces auteurs.

Préparation

Dans un ballon muni d'un thermomètre et d'un agitateur mécanique, on verse 0 gr. 115 de dichlorure sulfoacétique en solution dans 10 cc. environ d'éther anhydre. On refroidit à -10° dans un mélange réfrigérant, puis, par l'intermédiaire d'une ampoule à brome, on verse lentement et en agitant dans la liqueur une solution titrée d'eau dans l'éther anhydre, à la dilution du millième environ : la quantité introduite doit correspondre à 11 mgr. 6 d'eau, c'est-à-dire à une molécule par molécule de dichlorure.

La réaction se produit avec une légère élévation de température. Quand elle est terminée, on chasse l'éther et l'on obtient comme résidu le monochlorure cristallisé.

Après un chauffage de quelques minutes à 40° sous vide pour éliminer les dernières traces d'éther, on note un poids de 0 gr. 1068 de monochlorure, alors que le calcul indique 0 gr. 1029. Si l'on fait fondre le monochlorure et qu'on le maintienne à 80° sous vide pendant 20 minutes le poids tombe à 0 gr. 100 mais reste constant ensuite lorsqu'on prolonge encore le chauffage.

Il y a donc dans le bilan, un déficit de quelques centièmes prouvant que la réaction n'a pas rigoureusement suivi le cours théorique :



Il est probable qu'une faible fraction du dichlorure a échappé à l'attaque et s'est volatilisée lors du chauffage sous vide.

Par voie de conséquence, une fraction correspondante a été complètement hydrolysée en diacide qui reste mélangé au monochlorure.

L'allure de la fusion qui s'étale sur trois degrés (72 à 75°)

est en accord avec cette interprétation. (Bodendorf et Senger indiquent : fusion = $76-78^{\circ}$ pour le produit purifié par cristallisation).

Malgré tout, l'intervalle de fusion n'est pas très large, ce qui indique un état de pureté satisfaisant pour un corps brut.

Les diamides sulfoacétiques

D'après le schéma général, l'action des amines sur le dichlorure devrait produire, en un premier temps, les monoamides monochlorures. Nous n'avons pas tenté la préparation de ces sortes de composés, à cause des difficultés qui l'entouraient. Tout d'abord, avec des réactifs aussi énergiques que des amines, il y avait peu d'espoir de parvenir à maîtriser la réaction au point de l'arrêter assez nettement après l'attaque initiale. D'autre part, il n'y avait guère à compter non plus sur la séparation et la purification de corps portant à la fois la fonction amide et la fonction chlorure d'acide. La première, en effet, les rend indistillables et la deuxième trop sensibles à l'humidité pour un recours à la cristallisation. Nous avons donc renoncé aux monoamides monochlorures pour nous en tenir aux diamides.

Un certain nombre d'amines ont été opposées à notre dichlorure d'acide, mais peu nous ont donné de produits définis. Nous décrivons la bis-diphénylamide, la bis- $\beta\beta$ -dinaphtylamide, la bis-phényl- β -naphtylamide et la bis-méthylanilide. La pipéridine et la diéthylamine, bien que paraissant réagir normalement, ainsi qu'en témoignait la précipitation de chlorhydrates, ne nous ont pas fourni de corps cristallisés. Il ne pouvait être question d'essayer de fractionner les huiles résultantes, même en utilisant une technique exceptionnelle de vide, puisque déjà, une fonction

aussi volatile que la fonction ester propylique n'est distillable que sous une très basse pression.

Observons à ce propos, que, contrairement à ce que l'on aurait pu supposer, les diamides sont assez réfractaires à la cristallisation, ce qui est une gêne parfois insurmontable à leur obtention.

C'est peut-être ce qui explique qu'il n'ait été décrit par van Charante l'action d'aucune amine sur le dichlorure dans la série diméthylsulfoacétique, où, pourtant, les réactions ont lieu d'une manière plus régulière que dans notre série sulfoacétique simple.

A cet obstacle commun s'ajoutait probablement, dans le cas de la pipéridine et de la diéthylamine, la complication d'impuretés de la matière première. Les divers échantillons de pipéridine que nous avons eus entre les mains devaient contenir une certaine proportion de termes intermédiaires d'hydrogénation de la pyridine, ainsi que d'homologues dont il est assez malaisé de se priver [c.f. entre autres : Cook et Rider (2)].

Les mauvais résultats obtenus au cours de nos premières tentatives ne nous ont pas encouragé à persévérer sur l'action de la pipéridine, pas plus d'ailleurs, que sur celle de la diéthylamine.

Quant à l'ammoniac, nous n'avons pas manqué de le mettre en œuvre. Nous nous sommes heurté, tout comme van Charante (3) dans la série diméthylsulfoacétique, aux difficultés de séparation de la diamide. De la masse cristalline obtenue après la réaction et qui contient une quantité importante de chlorure d'ammonium, il a été impossible d'isoler le produit cherché. Ni les essais de dissolution, ni les tentatives de sublimation sous vide poussé n'ont donné de résultats. Il est vraisemblable que la réaction de l'ammo-

niac est accompagnée de la formation d'amides plurimoléculaires, par action réitérée du chlorure d'acide sur les hydrogènes libres de l'amide primitivement formée.

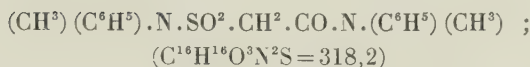
Nous avons provisoirement abandonné cette préparation : il faudrait pour la réussir, comme l'a fait van Charante en série diméthylée, une étude systématique spéciale qui n'entrait pas dans le cadre de notre travail actuel.

Technique de la préparation des diamides

Le dichlorure d'acide sulfoacétique est conservé dans des ampoules de verre mince remplies directement au cours de la distillation, puis scellées et tarées. Connaissant ainsi exactement le poids de dichlorure, on pèse avec précision la quantité d'amine à ajouter et l'on dissout cette amine dans le toluène. Il ne reste plus qu'à briser l'ampoule au sein du tube à réaction et l'on évite ainsi toute attaque du dichlorure par l'humidité.

La réaction complète prévoit le déplacement de deux molécules d'acide chlorhydrique par molécule de dichlorure. Dans certains cas, la présence d'un excès d'amine suffit à fixer cet acide libéré. Dans d'autres, au contraire, la réaction ne se fait pas et nous avons dû chercher un agent alcalin assez fort pour faciliter l'élimination de l'hydracide, mais assez doux pour ne pas attaquer les corps formés.

Après différents essais, nous avons adopté le carbonate de lithium, dont la basicité est moins accentuée que celle des carbonates de sodium ou de potassium; et qui nous a donné de bons résultats. On en utilise un très léger excès (10 % environ) par rapport à la quantité d'acide chlorhydrique prévue. Cet excès est ensuite facile à séparer mécaniquement, en même temps qu'on élimine le chlorure de lithium par lavage à l'eau. On chasse ensuite le solvant et on fait cristalliser l'amide.

Bis-méthylanilide

On fait réagir la méthylaniline en solution toluénique sur le dichlorure, dans la proportion de 4 molécules d'amine pour 1 molécule de dichlorure. La réaction se fait à froid : on essore le chlorhydrate de méthylaniline et l'on chasse ensuite le toluène sous vide.

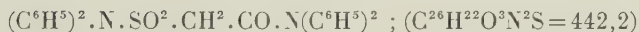
On obtient après amorçage la bis-méthylanilide avec un rendement de près de 80 %.

Après deux cristallisations dans l'alcool, elle fond à 82-83° (bloc).

Analyse :

Calculé % C : 60,33 ; H : 5,70 ; S : 10,07

Trouvé % C : 60,21 ; H : 5,64 ; S : 10,24

Bis-diphénylamide

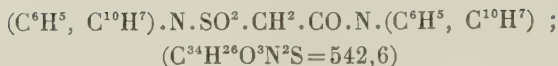
Elle se prépare, comme la précédente, par l'action de la diphénylamine en solution toluénique sur le dichlorure, dans la proportion de 4 molécules d'amine pour une molécule de dichlorure. La réaction commence à froid, mais elle n'est pas complète même après 12 heures de contact et il est nécessaire de chauffer une heure à 80°. Le chlorhydrate de diphénylamine ayant été séparé, on chasse le solvant et on fait cristalliser la bis-diphénylamide.

Après deux cristallisations dans l'alcool éthylique, on obtient des cristaux en aiguilles fondant à 210° (bloc).

Analyse

Calculé % : C : 70,54 ; H : 5,01 ; N : 6,33 ; S : 7,24

Trouvé % : C : 70,44 ; H : 5,05 ; N : 6,29 ; S : 7,14

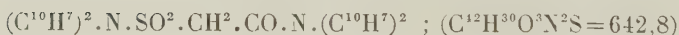
Bis-phényl-β-naphtylamide

Nous avons dû, pour cette amide, utiliser l'action du carbonate de lithium. La réaction commence vers 70°-80° ainsi que le prouve le dégagement de gaz carbonique. On chauffe à l'ébullition pendant 3 heures.

Après recristallisation dans l'alcool, le produit présente deux points de fusion successifs : la première fusion a lieu à 166-167°, puis le liquide recristallise pour ne plus fondre qu'à 184-185°. Au cours d'une seconde préparation nous avons obtenu un produit fondant d'emblée à 184-185°. Dans ce cas il est peu soluble dans l'alcool éthylique à l'ébullition ; il existerait donc deux formes cristallines fondant, l'une à 166-167°, l'autre à 184-185°, la seconde, moins soluble dans l'alcool, étant la forme stable.

Analyse :

Calculé % : C : 75,25 ; H : 4,82 ; N : 5,16 ; S : 5,90
 Trouvé % : C : 75,14 ; H : 4,88 ; N : 5,19 ; S : 6,10

Bis-ββ-dinaphtylamide

Elle se prépare comme la précédente en présence de carbonate de lithium ; on chauffe au reflux dans le toluène pendant 2 heures, dans la proportion de deux molécules d'amide, pour une de dichlorure. Après avoir décanté pour séparer les produits solides (chlorure et carbonate de lithium) on laisse reposer 12 heures. Des cristaux en forme de fuseaux se déposent sur les parois du récipient. Ils sont devenus complètement insolubles dans la solution mère ; une recr-

tallisation par chaud et froid dans le xylène a donné des cristaux légèrement teintés, fondant à 239-240° et correspondant à la bis- $\beta\beta$ -dinaphtylamide.

Analyse :

Calculé % C : 78,47 ; H : 4,71 ; S : 4,98

Trouvé % C : 78,26 ; H : 4,84 ; S : 4,90

Les di-esters phénoliques de l'acide sulfoacétique

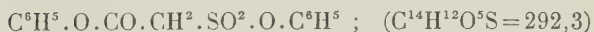
Nous ne décrivons ici que les esters des phénols obtenus directement à partir du dichlorure sulfoacétique et préparés surtout en vue d'avoir des corps cristallisés à fonction ester.

Quant aux diesters des alcools, ils seront décrits dans un autre chapitre.

Pour les mêmes raisons déjà données à propos des amides nous n'avons pas cherché à isoler de dérivés monosubstitués, c'est-à-dire à fonction ester aromatique et chlorure d'acide.

Nous décrivons les diesters du phénol et des naphthols α et β , qui ont été préparés par l'action des phénols sur le dichlorure sulfoacétique, en solution dans le toluène anhydre. Il a été nécessaire pour ces réactions d'opérer en présence de carbonate de lithium comme nous l'avons fait pour certaines amides. La technique est identique.

Diester phénylique

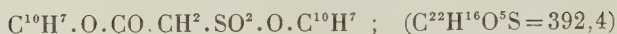


Il cristallise en aiguilles incolores, fondant à 77°5, après deux cristallisations dans l'alcool à 80 %.

Analyse :

Calculé % C : 57,52 ; H : 4,13 ; S : 10,96

Trouvé % C : 57,79 ; H : 4,25 ; S : 11,08

Diester α -naphtylique

Il cristallise en aiguilles incolores fondant à 94° après deux cristallisations dans l'alcool à 80 %.

Analyse :

Calculé % C : 67,33 ; H : 4,11 ; S : 8,17

Trouvé % C : 67,44 ; H : 4,13 ; S : 8,31

Diester β -naphtylique

Il cristallise en lamelles hexagonales incolores fondant à 131-132° après deux cristallisations dans l'alcool à 80 %.

Analyse :

Calculé % C : 67,33 ; H : 4,11 ; S : 8,17

Trouvé % C : 67,37 ; H : 4,11 ; S : 8,29

Bibliographie

1. K. BODENDORF et N. SENER. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **72**. (1939), 571.
 2. COOK et RIDER. — *J. Am. Chem. Soc.*, **59**. (1937), 1739.
 3. J. MOLL VAN CHARANTE. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* (3), **32**. (1913), 90.
-

CHAPITRE IV

LES ESTERS A FONCTIONS MIXTES ET LEURS DERIVES

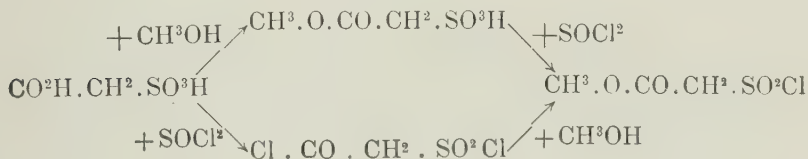
La mono-réaction sur le dichlorure sulfoacétique impraticable avec les amines et les phénols, nous a paru abordable avec les alcools, car on disposait alors de la distillation pour séparer le produit résultant. On accédait ainsi aux esters carboxyliques sulfochlorures : $R.O.CO.CH^2.SO^2Cl$.

Dans ces nouveaux composés la réactivité favorisait le groupement sulfonique, son chlorure étant plus actif que la fonction ester carboxylique : nous l'avons établi en préparant quelques sulfonamides esters carboxyliques.

Deux méthodes s'offraient pour préparer le sulfochlorure ester. L'une consistait en une attaque mesurée du dichlorure sulfoacétique par l'alcool, en évitant d'attaquer la fonction SO^2Cl .

L'autre passait par l'intermédiaire du monoester carboxylique formé directement à partir de l'acide sulfoacétique, le chlorure sulfonique étant obtenu par chloruration ultérieure.

Le tableau suivant résume l'ensemble de ces réactions pour l'ester carboxyméthylique.

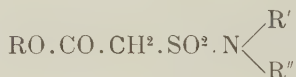


La première méthode avait été déjà mise en œuvre dans la série diméthylée : en faisant réagir des alcools sur le dichlorure, van Charante (1) a constaté la transformation en chlorure ester, sans obtention de diester.

Par contre, la deuxième méthode était entièrement nouvelle, même dans son premier stade, la préparation du monoester, puisque Melsens (2) n'avait pas réussi à obtenir ce produit à l'état pur. Nous avons perfectionné la technique en y introduisant le procédé moderne d'élimination de l'eau par azéotropie. On parvient ainsi à réaliser une estérification à peu près intégrale et on évite par là une purification par cristallisation pénible, sinon impossible.

Nous avons appliqué les deux méthodes aux alcools méthylique, éthylique et propylique. Il en est résulté les trois composés correspondants distillables et parfaitement définis : ce sont les esters carboxyliques sulfochlorures de formule : $\text{RO.CO.CH}^2.\text{SO}^2\text{Cl}$.

A leur tour ces corps ont été utilisés comme matières premières pour passer aux amides esters du type :



Par ailleurs, l'action des alcoolates alcalins sur ces chlorures esters nous a donné les esters simples $\text{RO.CO.CH}^2.\text{SO}^2\text{OR}$ qui seront décrits dans le chapitre suivant.

En dépit de nombreuses tentatives, il n'a pas été possible de préparer d'esters mixtes alcoyliques et phénoliques.

Nous avons eu le désir de compléter cette étude par celle des corps isomères, les esters sulfoniques mixtes, dont le chlorure $\text{COCl.CH}^2.\text{SO}^2\text{OR}$, aurait été le point de départ, mais aucun des nombreux essais entrepris dans ce sens n'a réussi.

Monoesters carboxyliques

Les monoesters carboxyliques ont été obtenus en faisant passer pendant 3 à 4 heures, un courant d'acide chlorhydrique sec, dans une solution de 20 grammes d'acide sulfoacétique dans 200 cc. d'un mélange d'alcool et de benzène anhydre, la proportion de benzène dans le mélange étant de 30 %. Le mélange azéotropique d'alcool, de benzène et d'eau est recueilli après condensation dans un réfrigérant descendant et le solvant est renouvelé de temps à autre.

Après évaporation sous vide du solvant, la réaction étant terminée, on obtient un liquide légèrement coloré et sirupeux. Si, en vue de préparer un dérivé mixte à fonction chlorure d'acide on traite cet ester par du chlorure de thionyle, on observe une réaction extrêmement violente, que nous avons attribuée à la présence d'alcool ou d'eau restant dans l'ester brut. En effet, lorsqu'on chauffe cet ester brut au bain d'huile sous un vide de 5 à 6 millimètres de mercure, on observe, vers 120°-150°, une vive ébullition, avec départ de vapeurs passant entre 45 et 50°, que l'on condense par refroidissement dans l'air liquide. Ce dégagement de vapeurs nous avait fait craindre une décomposition de l'ester. Il n'en était rien et le produit obtenu, rectifié à la pression normale, fut identifié comme étant bien un mélange d'alcool et d'eau.

On retrouve ainsi, à propos des esters carboxyliques, la propriété singulière qu'a l'acide de retenir l'eau (et l'alcool) d'une façon extrêmement énergique.

Technique

Les comportements des esters méthylique, éthylique et propylique sont sensiblement les mêmes. Cependant l'ester propylique est beaucoup moins stable que les deux autres et surtout que l'ester méthylique, le plus résistant des trois.

Il s'ensuit qu'il faut être très prudent dans l'opération de l'élimination de l'eau. Nous l'avons pratiqué de la manière suivante : à la fin de l'estérification, on chasse la majeure partie du solvant sous le vide de la trompe à eau dans l'appareil lui-même et vers 120°. Lorsqu'il ne passe plus rien, on verse le liquide dans un ballon plus petit et on monte très vite la température à 160-180°, au bain d'huile, sous un vide de 4 à 5 mm. Il se produit une ébullition tumultueuse, que l'on maintient jusqu'à ce que le thermomètre intérieur ne monte plus (environ 5 à 10 minutes), puis on laisse refroidir l'ester très sirupeux et fortement coloré.

Si on désire le transformer en chlorure ester, il est bon de le mettre immédiatement en contact avec le chlorure de thionyle, pour éviter sa réhydratation qui est rapide.

Esters carboxyliques sels sulfoniques de baryum

Ces sels ont été préparés surtout en vue de faire passer les esters acides sous un état stable et bien défini, propre aux identifications ou aux contrôles analytiques. Par eux, on a vérifié que la demi-estérification avait été poussée jusqu'à son terme, ce qui nous a évité de laborieuses séparations.

Technique de préparation

L'ester monocarboxylique n'a pas besoin pour cette opération d'être deshydraté et l'on peut opérer sur le produit brut de la réaction.

10 grammes d'ester sont dissous dans l'eau ou l'alcool et neutralisés par le carbonate de baryum en léger excès. Pour accélérer la neutralisation, il y a intérêt à chauffer légèrement la solution, sans dépasser cependant 60° à 70°, pour ne pas risquer de saponifier l'ester. La neutralisation étant terminée, on filtre, on chasse le solvant sous vide et on fait cristalliser l'ester sel de baryum.

Les trois dérivés méthylque, éthylique et propylique sont extrêmement solubles dans l'eau et la purification n'a été possible que par précipitation fractionnée dans un mélange alcool-éther. Ils cristallisent tous trois en lamelles soyeuses.

Dosage du baryum

Sur chacun des trois esters carboxyliques sulfonate de baryum il a été pratiqué un dosage de baryum.

L'ester desséché, environ 20 milligrammes, est pesé au centième de milligramme dans un creuset de platine taré : on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique pur et on chauffe progressivement à la partie supérieure d'un four électrique réglable. On s'assure qu'il n'y a pas de projections et on évapore entièrement l'acide sulfurique. Ce premier temps dure environ une heure.

Dans un second temps, on place le creuset à l'intérieur du four que l'on chauffe au rouge cerise sombre pendant 10 minutes ; on le retire ensuite et on le laisse refroidir dans un exsiccateur.

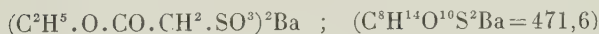
1° Ester carboxyméthylque sulfonate de baryum



1 ^{er} dosage : Poids de substance....	0 gr. 02085
SO ⁴ Ba : calculé.	0 gr. 01097
trouvé.	0 gr. 01136

2° dosage : Poids de substance....	0 gr. 03462
SO ⁴ Ba : calculé.	0 gr. 01821
trouvé.	0 gr. 01842

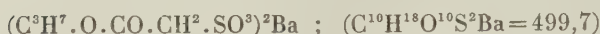
2° Ester carboxyéthylque sulfonate de baryum



1 ^{er} dosage : Poids de substance....	0 gr. 02133
SO ⁴ Ba : calculé.	0 gr. 01055
trouvé.	0 gr. 01068

2 ^e dosage :	Poids de substance....	0 gr. 02500
	SO ⁴ Ba : calculé.	0 gr. 01237
	trouvé.	0 gr. 01253

3^o Ester carboxypropylique sulfonate de baryum



1 ^{er} dosage :	Poids de substance....	0 gr. 02528
	SO ⁴ Ba : calculé.	0 gr. 01181
	trouvé.	0 gr. 01168
2 ^e dosage :	Poids de substance....	0 gr. 02200
	SO ⁴ Ba : calculé.	0 gr. 01028
	trouvé.	0 gr. 01002

Les esters carboxyliques chlorures sulfoniques

Les deux méthodes de préparation précédemment indiquées ont été appliquées à l'obtention du sulfochlorure ester carboxyéthylique $C^2H^5.O.CO.CH^2.SO^2Cl$. La preuve étant faite de la possibilité d'utiliser les deux techniques, nous nous sommes contenté, pour les dérivés méthylique et propylique, d'un seul mode de préparation.

Nous décrirons d'abord la préparation à partir du mono-ester acide.

Technique de préparation à partir de l'ester acide

L'ester acide est d'abord débarrassé de l'eau et de l'alcool, comme il vient d'être dit : On y ajoute par petites portions et à froid du chlorure de thionyle. S'il reste des traces d'eau, il y a une réaction presque immédiate et il se forme des mousses. On incline le tube et l'on attend que la réaction soit calmée ; on ajoute alors petit à petit un volume de chlorure de thionyle double du volume de l'ester et l'on chauffe au reflux. L'ébullition est maintenue 6 heures, puis le liquide est placé dans des tubes de Pyrex qui sont scellés. On chauffe trois heures à 120° puis on ouvre les tubes en

suivant les détails de la technique indiquée pour la préparation du dichlorure : il est nécessaire de prendre les mêmes précautions. Après avoir chassé le chlorure de thionyle, on rectifie le chlorure ester, que l'on recueille directement dans des tubes prêts à sceller. Le rendement est voisin de 70 %.

*Cas particulier de l'ester carboxyméthylque
chlorure sulfonique*

Ce composé se met à part des autres, à cause du voisinage de son point d'ébullition avec celui du dichlorure sulfoacétique. Après deux rectifications, ce chlorure distillait encore dans un intervalle de 5 à 6° et l'analyse y révélait la présence d'un excès de chlore. Il était probable que le chlorure ester méthylque était souillé d'un peu de dichlorure formé au cours de la chloruration en tube scellé.

Une série de rectifications fut alors entreprise sur une quantité initiale de 68 gr. de produit. A la 10^e rectification, il restait, encore d'après les dosages, 1 à 2 % de dichlorure : il devenait donc manifeste qu'il ne fallait pas compter sur les rectifications simples pour purifier le dérivé cherché.

Un seul procédé restait dès lors à tenter et a parfaitement réussi, c'est celui qui consistait à traiter le produit souillé de dichlorure par de l'alcool en quantité calculée pour attaquer seulement la fonction chlorure carboxylique du dichlorure.

Technique de purification

Le produit déjà rectifié est placé dans un tube de pyrex plongé dans la glace fondante. On ajoute par petites portions l'alcool anhydre correspondant en quantité approximativement calculée d'après les résultats de l'analyse. On note un léger dégagement gazeux et un petit échauffement. Le produit est ensuite rectifié et passe à point fixe. L'analyse montre qu'il est pur.

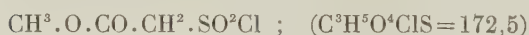
Ce procédé de purification était un acheminement normal vers la deuxième technique de préparation des chlorures esters que nous allons décrire maintenant pour l'ester éthylique.

Préparation à partir du dichlorure

Dans un tube contenant 5 gr. 7 de dichlorure et refroidi à -12° , on ajoute par petites portions, et en agitant, 1 gr. 48 d'alcool éthylique, représentant la quantité théorique d'alcool nécessaire à la transformation d'une des deux fonctions chlorure d'acide en fonction ester éthylique. On note un léger échauffement et un dégagement gazeux.

Dès la première distillation, le produit obtenu passe entièrement en deux degrés. Une seconde rectification donne le chlorure ester pur que l'on identifie par ses constantes avec le dérivé éthylique obtenu par le premier procédé.

Ester carboxyméthylrique chlorure sulfonique



C'est un liquide incolore, d'odeur irritante, qui passe à 98° sous 8 millimètres :.

Constantes physiques

$$d_{15} : 1,4992 ; d_{17,4} = 1,4965 ; d_{19,7} : 1,4932 \quad n_D^{20} = 1,4650$$

Analyse :

1 ^{er} dosage : Poids de substance : 0 gr. 1430.		
dosage d'acidité :	équivalent d'acide	86,1
	calculé.	86,25
dosage de chlore :	équivalent de chlore...	172,4
	calculé.	172,5
2 ^e dosage : Poids de substance : 0 gr. 1470.		
dosage d'acidité :	équivalent d'acide	85,7
	calculé.	86,25
dosage de chlore :	équivalent de chlore...	172,1
	calculé.	172,5

Ester carboxyéthylrique chlorure sulfonique

Comme le précédent, c'est un liquide incolore à odeur irritante qui bout à 110° sous 8 millimètres.

La différence de point d'ébullition est ici suffisante pour qu'il n'y ait pas de difficulté à séparer ce chlorure ester du dichlorure qui a pu se former dans les réactions. Le produit passe à point fixe après deux rectifications.

Constantes physiques

$$d_{16} : 1,394 ; d_{19} = 1,390 ; d_{22} = 1,387 \quad n_D^{20} = 1,460$$

Analyse :

1^{re} dosage : Poids de substance : 0 gr. 2527.

dosage d'acidité : équivalent d'acide	93,09
calculé.	93,3
dosage de chlore : équivalent de chlore...	187,6
calculé.	186,6

2^e dosage : Poids de substance : 0 gr. 2031.

dosage d'acidité : équivalent d'acide	94,2
calculé.	93,3
dosage de chlore : équivalent de chlore...	185,1
calculé.	186,6

Ester carboxypropylique chlorure sulfonique

Il est légèrement coloré en jaune et passe après trois rectifications à 115° sous 7 millimètres.

Constantes physiques

$$d_{13,8} = 1,332 ; d_{15,7} = 1,3297 ; d_{19,3} = 1,3262 \quad n_D^{20} = 1,4620$$

Analyse :

1 ^{er} dosage : Poids de substance : 0 gr. 1005.		
dosage d'acidité :	équivalent d'acide	101,4
	calculé.	100,3
dosage de chlore :	équivalent de chlore...	196,4
	calculé.	200,6
2 ^e dosage : Poids de substance : 0 gr. 2385.		
dosage d'acidité :	équivalent d'acide	101,0
	calculé.	100,3
dosage de chlore :	équivalent de chlore...	200,9
	calculé.	200,6

Les esters carboxyliques amides sulfoniques

Nous avons en vue, dans cette série de préparation, l'obtention de dérivés cristallisés permettant une identification plus précise que ne le permettaient les liquides. C'est pourquoi nous nous sommes limité aux amines qui avaient réagi régulièrement avec le dichlorure, c'est-à-dire : la diphénylamine, la $\beta\beta$ -dinaphtylamine et la phényl- β -naphtylamine.

Technique de préparation

Elle est identique, mutatis mutandis, à celle qui a été décrite pour les diamides dans le chapitre précédent. En particulier, les dérivés de la diphénylamine ont été obtenus en déplaçant l'acide chlorhydrique par la base organique, tandis que le carbonate de lithium fut nécessaire pour les dérivés de la dinaphtylamine et de la phényl- β -naphtylamine.

La purification de ces différentes amides a été faite par plusieurs recrystallisations dans l'alcool ou dans des mélanges d'eau et d'alcool. Pour supprimer tout risque de déplacement d'alcoyle par alcoolyse, nous avons toujours utilisé dans les purifications l'alcool correspondant à la fonction ester en cause.

Esters carboxyliques-diphénylamides sulfoniques

Ces corps se préparent par l'action de la diphénylamine en solution toluénique sur l'ester carboxylique chlorure sulfonique, dans la proportion de deux molécules d'amine pour une de chlorure ester.

Après deux heures de chauffage au reflux, on chasse le solvant sous vide et l'on fait cristalliser l'amide. Deux recristallisations dans l'alcool correspondant donnent un produit pur.

Ester carboxyméthyllique diphénylamide sulfonique

Elle cristallise en fines aiguilles incolores, fondant à 87-88°.

Analyse :

Calculé % : S : 10,50
 Trouvé % : S : 10,53

Ester carboxyéthyllique diphénylamide sulfonique

Elle se présente en aiguilles incolores fondant à 72° au bloc.

Analyse :

Calculé % C : 60,17 ; H : 5,36 ; S : 10,04 ; N : 4,39
 Trouvé % C : 60,19 ; H : 5,62 ; S : 10,12 ; N : 4,39

Ester carboxypropyllique diphénylamide sulfonique

Cette amide cristallise comme les deux précédentes en aiguilles incolores fondant à 53° au bloc.

Analyse :

Calculé % C : 61,23 ; H : 5,74 ; S : 9,61 ; N : 4,20
 Trouvé % C : 61,53 ; H : 6,00 ; S : 9,62 ; N : 4,05

Esters carboxylique $\beta\beta$ -dinaphtylamides sulfoniques

Nous avons obtenu les $\beta\beta$ -dinaphtylamides avec les mêmes difficultés de préparation que lorsque nous avons fait la bis- $\beta\beta$ -dinaphtylamide. La présence de carbonate de lithium en très léger excès a permis d'obtenir les trois amides correspondant aux trois alcools : méthylique, éthylique et propylique. Les proportions respectives des réactifs sont de une molécule d'amide pour une molécule de chlorure ester.

Après 2 heures de chauffage au reflux, on chasse le toluène et l'on fait cristalliser l'amide, que l'on purifie par recristallisation dans l'alcool correspondant à celui de la fonction ester.

Ester carboxyméthylique- $\beta\beta$ -dinaphtylamide sulfonique

Nous avons observé deux formes cristallines, l'une en aiguilles instables, l'autre en gros cristaux prismatiques fondant à 112-113° au bloc.

Analyse :

Calculé % C : 68,13 ; H : 4,72 ; S : 7,90

Trouvé % C : 68,11 ; H : 4,75 ; S : 8,05

Ester carboxyéthylique- $\beta\beta$ -dinaphtylamidé sulfonique

Après deux cristallisations dans un mélange alcool éthylique-eau à 80 % en alcool, le produit fond à 109-110° au bloc.

Analyse :

Calculé % C : 68,70 ; H : 5,04 ; S : 7,64 ; N : 3,34

Trouvé % C : 68,83 ; H : 5,17 ; S : 7,66 ; N : 3,43

Ester carboxypropylique $\beta\beta$ -dinaphtylamide sulfonique

Elle fond à 86-87° au bloc après deux cristallisations dans l'alcool propylique.

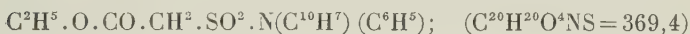
Analyse :

Calculé % C : 69,26 ; H : 5,34 ; S : 7,39 ; N : 3,23

Trouvé % C : 69,35 ; H : 5,46 ; S : 7,19 ; N : 3,36

Esters carboxyliques phényl- β -naphtylamide sulfonique

Nous n'avons préparé que le dérivé correspondant à l'ester éthylique ; la technique suivie est la même que pour les dérivés précédents.

Ester carboxyéthylique phényl- β -naphtylamide sulfonique

Elle fond à 105-106° au bloc après deux cristallisations dans l'alcool ; la phényl- β -naphtylamide fond à 106-107°, le mélange vers 80°.

Analyse :

Calculé % C : 65,02 ; H : 5,18 ; S : 8,67 ; N : 3,79

Trouvé % C : 65,14 ; H : 5,37 ; S : 8,90 ; N : 3,69

Bibliographie

1. J. MOLL VAN CHARANTE. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **24**, (1905), 69.
 2. MELSSENS. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), **10**, (1844), 370.
 3. Roger VIEILLEFOSSE. — *Bull. Soc. Chim.* (5), **5**, (1938), 808.
 4. Roger VIEILLEFOSSE. — *Bull. Soc. Chim.* (5), **5**, (1939), 34.
-

CHAPITRE V

LES DIESTERS DE LA SERIE GRASSE

Les diesters jouent un rôle important dans la série malonique. Ils constituent la forme principale sous laquelle l'acide malonique prend part à une foule de synthèses. On pouvait penser que les diesters de l'acide sulfoacétique seraient susceptibles, eux-mêmes, de servir de matière première dans des conditions analogues : c'est ce qui fait l'intérêt de leur préparation pratique.

La technique de formation du diester éthylique, décrite simultanément en 1888, par Franchimont (1) et Manzelius (2) consistait à traiter le sel d'argent desséché par l'iodure d'éthyle ; elle n'avait pas permis à ces auteurs d'obtenir un produit bien défini. Il semble que la raison en soit surtout dans l'insuffisance des procédés de distillation de l'époque. Pour ne pas subir de décomposition, l'ester diéthylique sulfoacétique doit en effet être distillé sous une pression ne dépassant pas le millimètre de mercure. Effectivement, Bodendorf et Senger (3), quand ils ont repris cette réaction en distillant sous vide poussé, paraissent avoir obtenu le diester éthylique pur. Quant à nos rectifications, nous nous sommes bien trouvé de les effectuer sous une fraction de millimètre (4).

Entièrement différents par leurs points de départ, les deux procédés décrits par Levaillant pour la préparation du diester méthylique présentaient un grand intérêt théorique, à une époque où l'on ne connaissait ni le dichlorure sulfoacé-

tique, ni aucun de ses dérivés. En dépit d'un rendement assez faible (20 à 30 %), l'auteur a obtenu un diester méthylique bien défini, dont les constantes nous ont servi de repères pour nos premières préparations de ce composé.

En s'en tenant au point de vue pratique, la préférence doit cependant revenir sans doute à la méthode par le dichlorure sulfoacétique, dont la description va suivre. En dehors de ses rendements élevés et de sa généralisation facile à tous alcools, elle a l'avantage de se prêter à des opérations sur grandes masses.

Cette préparation des diesters par l'action des alcools sur le dichlorure d'acide s'effectue en deux temps, comme toutes les autres transformations du même réactif. On peut ainsi séparer, comme on l'a fait plus haut, le chlorure sulfonique ester carboxylique, à partir duquel une deuxième réaction donne le diester. Si l'on vise à obtenir le corps symétrique, il est évidemment plus avantageux de fonder les deux phases en une seule.

A cet effet, il suffirait, à la rigueur, de chauffer le mélange simple alcool-dichlorure. Nous avons déjà constaté, en opérant sur l'alcool méthylique, que la fonction chlorure sulfonique du monoester correspondant, était attaquée lentement dès la température ordinaire, avec échauffement progressif : le diester en résultait avec un rendement atteignant 70 %.

Toutefois, malgré ces résultats encourageants, nous n'avons pas étudié davantage cette technique, en raison d'une indication de Levaillant : l'acide chlorhydrique libéré aurait l'inconvénient de provoquer une déméthylation.

Au reste, il est à peu près aussi simple et en même temps bien plus sûr d'ajouter préalablement à l'alcool la quantité calculée de sodium : on atteint alors, sans la moindre difficulté, des rendements de l'ordre de 90 %.

Technique de préparation par le monochlorure et l'alcool :*Application à l'ester diméthylque*

On verse dans un ballon à distiller muni d'un thermomètre plongeant, 5 gr. 2 de sulfochlorure ester méthylque, et l'on ajoute la quantité théorique soit 1 cc. 2 d'alcool méthylque redistillé sur sodium. La température du liquide s'élève lentement en 10 minutes de 25 à 38°. Une seconde addition de 1 cc. 2 d'alcool provoque une nouvelle montée de la température à 45°. On ajoute ainsi en plusieurs fois une quantité d'alcool cinq fois supérieure à la quantité théorique, la dernière portion ne provoquant plus de montée de la température ; après avoir éliminé sous vide l'excès d'alcool on rectifie le liquide résiduel (*). Le rendement en diester est d'environ 70 %. Deux rectifications sont nécessaires pour obtenir un produit pur.

**Technique de préparation par le monochlorure
et les alcoolates :***Application à l'ester propylique*

Dans un ballon, muni d'un agitateur mécanique et dans lequel plonge un thermomètre, on verse 10 cc. d'alcool propylique anhydre, puis on introduit par petites portions 0 gr. 86 de sodium. Lorsque le métal est-entièrement dissous, on ajoute lentement, en agitant et en refroidissant dans l'eau glacée, une solution de 7 gr. 5 de sulfochlorure ester propylique dans 10 cc. de benzène anhydre. On règle la vitesse d'écoulement de façon que la température ne dépasse pas 5°.

Il arrive fréquemment à la fin de l'opération que le chlo-

(*) On observe que les premières gouttes passent troubles mais sans déceler la cause de cette anomalie.

rure de sodium reste à l'état de suspension colloïdale parfaitement stable d'aspect dichroïque : on le fait flocculer par l'eau. Il est inutile de dessécher spécialement la liqueur séparée par décantation de la couche aqueuse, car l'humidité est éliminée par entraînement azéotropique, pendant la distillation du benzène. On rectifie enfin, sous vide poussé, le diester propylique ainsi obtenu. Le rendement est de 70 %, le produit est pur après deux rectifications.

La pression obtenue au cours de ces diverses rectifications est mesurée à la jauge de Mac Leod. Cet instrument ne permettant pas une mesure continue, un manomètre différentiel à huile était introduit dans le circuit de l'appareil de distillation, afin de déceler tout changement de pression. Nous avons pu ainsi faire des rectifications très régulières, sous des pressions de l'ordre de 25 à 50 centièmes de millimètres de mercure.

Diester méthylique



Nous l'avons préparé par les deux techniques précédemment décrites. La méthode au méthylate donne le diester avec un rendement de 90 %. C'est un liquide incolore, inodore et stable.

Constantes physiques

$$E_6 : 125^\circ \quad d_{15} : 1,370; \quad d_{18} : 1,366; \quad d_{21} : 1,363 \quad n_D^{23} : 1,439$$

Nous trouvons pour la densité, un chiffre un peu inférieur à celui donné par Levailant (5) : ($d_0^{21} : 1,370$), alors que l'indice est plus voisin (Lev. $n_D^{21} : 1,439$).

Analyse. — 0 gr. 1718 de diester sont saponifiés par un excès de potasse alcoolique de titre connu voisin de 10 %. On chauffe 15 minutes à l'ébullition et titre par retour l'excès de potasse.

Poids moléculaire calculé.....	168,1
Poids moléculaire trouvé.....	168,7

Diester éthylique

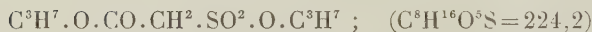
Il a été obtenu par l'action du chlorure de thionyle sur le monoester carboxylique. C'est un liquide incolore, inodore et stable.

Constantes physiques

$$E_{0,5} : 116^\circ \quad d_{16} : 1,232 ; d_{21,2} : 1,228 \quad n_D^{21} : 1,436$$

Analyse. — 0 gr. 2460 de diester éthylique sont saponifiés par un excès de potasse alcoolique de titre connu voisin de 10 %. On chauffe 1 heure à l'ébullition et l'excès de potasse est titré par retour.

Poids moléculaire calculé.....	197,2
Poids moléculaire trouvé.....	197,4

Diester propylique

C'est un liquide peu mobile, incolore, inodore et parfaitement stable.

Constantes physiques

$$E_{25/100} : 112^\circ \quad d_{15} : 1,1592 ; d_{17,8} : 1,1560 ; d_{20} : 1,1543 \quad n_D^{20} : 1,440$$

Analyse. — 0 gr. 1283 de diester propylique sont traités par un excès de potasse alcoolique de titre connu, voisin de 10 %. On chauffe 1 heure 30 au reflux et l'on titre par retour l'excès de potasse.

Poids moléculaire calculé.....	224,2
Poids moléculaire trouvé.....	230

Nous avons constaté, à propos de cette saponification, qu'il était nécessaire de chauffer pendant un temps assez long pour avoir une réaction complète.

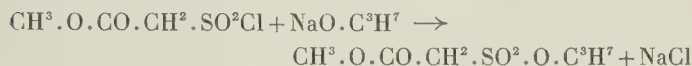
Voici par exemple les valeurs du poids moléculaire en fonction de la durée de chauffage pour :

15 minutes de chauffage....	M=274
30 — — — —	M=252
1 h. 30 — — — —	M=230

Il semble donc que là encore la fonction sulfonique entraîne une moindre réactivité de la molécule.

Essais de préparation d'esters mixtes

Nous n'avons pas manqué d'essayer de préparer, par la technique précédente déjà décrite, des esters mixtes du type: $R.O.CO.CH^2.SO^2.OR'$. Nous avons tenté, entre autres, d'obtenir un ester méthylique et propylique $CH^3.O.CO.CH^2.SO^2.O.C^3H^7$ par l'action du propylate de sodium sur le chlorure sulfonique ester méthylique.



On a choisi les radicaux méthylique et propylique dans l'espoir d'avoir une meilleure séparation du mixte, au cas où les esters symétriques se seraient formés par réarrangement intermoléculaire. 7 gr. de chlorure ester méthylique sont traités par la quantité correspondante de propylate de sodium (0 gr. 93 de sodium). Après séparation du chlorure de sodium et élimination des solvants, on distille le résidu sous vide poussé (45/100 de millimètres), puis on rectifie le liquide obtenu (4 gr. 5) et on recueille le cœur dans un picnomètre.

Ce liquide n'est pas un corps pur, car le point d'ébullition s'étale sur 5° (116 à 121° sous 42/100 de mm. de mercure). La densité à 14° (1,217) est plus voisine de la densité du diester propylique (d_{15} : 1,159) que de celle du diester méthylique (d_{15} : 1,370) ; il en est de même pour la température d'ébullition. Il semble donc qu'il y ait eu déplacement de la fonction ester méthylique carboxylique par l'al-

cool propylique. Il se serait formé un mélange trop pauvre en ester mixte propylique et méthylique, pour une séparation réalisable avec des quantités modérées de matière première : nous n'avons pas cru devoir insister.

Quant au singulier déplacement de l'alcool méthylique par l'alcool propylique, ce n'est rien d'autre qu'une alcoolyse particulièrement active, étant donnée la basse température à laquelle on opérait. Il faut y voir l'effet intense de l'alcoylate fonctionnant comme catalyseur basique.

De toute manière, cette réaction accessoire inattendue n'était pas de nature à encourager de nouveaux essais dans le même sens.

Bibliographie

1. FRANCHIMONT. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **7**. (1888), 25.
 2. R. MANZELIUS. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **21**. (1888), 1550.
 3. K. BODENDORF et N. SENGER. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **72**. (1939), 571.
 4. Roger VIEILLEFOSSE. — *Bull. Soc. Chim.* (5), **6**. (1939), 34.
 5. LEVAILLANT. — *Ann. de Chim.* (11), **6**. (1936), 459.
-

CHAPITRE VI

CONSTITUTIONS ET MECANISME DE REACTIONS : MONOCHLORURE SULFONIQUE ET ANHYDRIDES- CHLORURES POLYMOLECULAIRES DE L'ACIDE SULFOACETIQUE

a) Monochlorure sulfonique de l'acide sulfoacétique



Les constitutions proposées pour les composés non symétriques, décrits dans les chapitres précédents, sont basées, comme il a été dit, sur l'hypothèse que les réactivités des fonctions carboxyliques sont plus élevées que celles des fonctions sulfoniques correspondantes.

En réalité, cette hypothèse atteint un si haut degré de vraisemblance, d'après tous les exemples connus, que l'on aurait pu se contenter de l'adopter sans preuves complémentaires. C'est d'ailleurs l'attitude prise par van Charante dans la série diméthylée.

Néanmoins, il nous a paru désirable d'appuyer nos conclusions sur des arguments plus directs, d'autant que la démonstration péremptoire de l'une de nos formules suffisait à établir, par voie de conséquence, tout le système des constitutions en cause.

Au reste, superflue peut-être pendant l'exécution de notre travail expérimental, cette démonstration serait devenue nécessaire pendant la présente rédaction, en raison des résultats tout récemment publiés par Bodendorf et Senger,

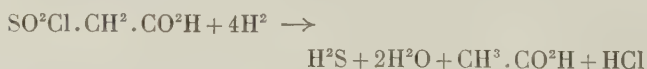
résultats qui sont en contradiction apparente avec notre hypothèse de base.

Le désaccord porte sur le monochlorure provenant de l'hydrolyse partielle du dichlorure et auquel nous avons attribué (chap. III) la formule d'un chlorure sulfonique $\text{SO}^2\text{Cl}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$.

Bodendorf et Senger ont constaté que ce corps, réagissant avec l'aniline, fournissait la monoamide carboxylique, $\text{SO}^3\text{H}.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}^6\text{H}^5$: ils en ont conclu, logiquement semblait-il, que le monochlorure initial était également carboxylique, $\text{SO}^3\text{H}.\text{CH}^2.\text{COCl}$.

Aussi probante que soit cette démonstration, nous gardons la préférence pour notre ancienne formule, quitte à chercher une interprétation pour ce tour singulier pris par l'anilidation.

Nous avons constaté, en effet, que le monochlorure est facilement réduit par l'hydrogène naissant avec émission d'hydrogène sulfuré, ce qui prouve de manière irréfutable que l'attaque porte sur le côté du soufre. D'après ce que l'on sait, d'une part, de la résistance opposée à l'hydrogénation par la fonction sulfonique libre, et, au contraire, d'autre part, de la facile réductibilité de la fonction chlorure sulfonique, l'action de l'hydrogène serait incompréhensible avec une formule à chlorure carboxylique, $\text{SO}^3\text{H}.\text{CH}^2.\text{COCl}$. On n'a pas manqué, naturellement, de vérifier que, traité de même, le diacide, $\text{SO}^3\text{H}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$, où la fonction sulfonique est sûrement libre, ne dégageait pas la moindre trace d'hydrogène sulfuré. La réaction doit donc s'écrire :



L'acide thioglycolique, $\text{HS}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$, est probablement un des termes intermédiaires, bien que nous n'ayons pas réussi à le déceler : il est lui-même trop sensible à l'hydro-

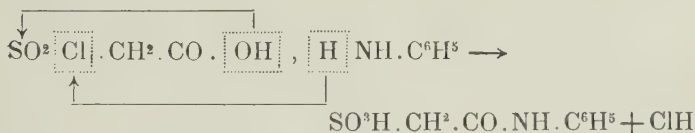
génération pour subsister dans nos conditions opératoires, comme d'ailleurs nous l'avons vérifié spécialement sur un échantillon de cet acide.

On se trouve ainsi en présence de deux réactions du monochlorure, l'amidation et l'hydrogénation, qui s'opposent par les conclusions à en tirer pour la formule : il faut donc que l'une d'elles se passe de manière insolite. Nous sommes convaincu que cette réaction anormale est l'amidation. Voici comment il nous paraît logique d'en rendre compte (1) : l'anilide ne serait pas le résultat d'une double décomposition ordinaire entre l'amine et le chlorure d'acide, comme le supposaient Bodendorf et Senger, d'après l'équation classique :



Le chlorure étant non pas carboxylique, mais sulfonique, son atome de chlore serait trop peu actif pour réagir immédiatement sur l'amine. Il y aurait d'abord formation du sel carboxylique de la base : $\text{SO}^2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{OH}$, $\text{HNH}.\text{C}^6\text{H}_5$.

Le chlorure sulfonique n'interviendrait alors, dans un deuxième temps, que comme agent déshydratant pour transformer le sel en amide :



A l'appui de cette hypothèse nous citerons l'inertie que nous a opposée la fonction chlorure sulfonique dans la préparation des amides sulfoacétiques, aussi bien des diamides que des amides-esters. Presque chaque fois, il a fallu chauffer pour amener la réaction à son terme, quand il n'a pas été nécessaire d'ajouter une base auxiliaire (carbonate de lithium) pour favoriser le départ d'acide chlorhydrique.

Ajoutons, comme argument complémentaire, que ces monochlorures esters, à chlore peu réactif sur les amines, dégageaient, eux aussi, de l'hydrogène sulfuré par réduction. Or, nous avons vérifié que cette réaction n'appartenait pas plus à la fonction ester sulfonique qu'à la fonction acide sulfonique libre, puisque le diester ne la donne pas.

Tout concorde ainsi à laisser admettre que l'ordre des réactivités entre les fonctions carboxyliques et sulfoniques reste normal dans tous les cas. L'apparente anomalie constatée par Bodendorf et Senger rentrerait dans la règle générale, dont elle serait même une nouvelle manifestation

b) Anhydrides-chlorures polymoléculaires de l'acide sulfoacétique

Il eut été intéressant de compléter et confirmer ces résultats par la préparation du monochlorure isomère, celui auquel doit revenir à nos yeux la formule du chlorure carboxylique, $\text{SO}^3\text{H} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{COCl}$. Nous n'avons pas manqué de nous y employer, d'autant que la préparation se présentait *a priori* comme facile, précisément en application de la règle des réactivités. Les fonctions dérivées du carboxyle et le carboxyle lui-même étant toujours les premières à réagir, le monochlorure carboxylique devait se produire par la première attaque du diacide par les chlorurants, tout comme le monochlorure sulfonique à carboxyle libre était issu en retour de la première hydrolyse du dichlorure.

Contrairement à notre attente, nous n'avons pas réussi à préparer le monochlorure carboxylique. Mais cette étude a été fort instructive, car elle a mis en évidence une complexité imprévue de la réaction de formation du dichlorure sulfoacétique : elle nous a surtout fourni l'occasion de mettre en évidence une catégorie de composés assez rarement signalés : des anhydrides-chlorures polymoléculaires.

Ainsi qu'on l'a souligné dans la description de la technique, la chloruration de l'acide sulfoacétique a lieu en deux temps très nettement différenciés. Il était naturel d'y voir le signe des deux réactions consécutives :



Quand la première réaction paraît terminée, c'est-à-dire quand l'acide sulfoacétique s'est entièrement dissous dans le chlorure de thionyle, si l'on concentre sous vide à température aussi basse que possible, on observe un dégagement gazeux très prolongé, comme si le produit subissait une décomposition. La masse se présente alors sous une forme tantôt transparente et vitreuse, tantôt trouble et même opaque : elle n'a aucune tendance à cristalliser ni à abandonner de dichlorure par chauffage sous vide, pourvu que le chlorure de thionyle ait été préalablement éliminé à fond.

Supposant, au premier abord, que cette matière amorphe était formée principalement par le monochlorure surfondu, nous avons voulu faciliter la cristallisation en reprenant par des solvants et nous avons eu la surprise de constater que la masse était insoluble. En particulier l'éther, qui dissout abondamment le monochlorure sulfonique, ou bien est sans action, ou bien détermine une transformation exothermique aboutissant à une bouillie semblable aux suspensions des polyoxyméthylènes. Cette ressemblance, jointe à l'insolubilité de la substance, suggérerait une polymérisation. C'est ce que nous avons démontré par des séries de titrages, d'acidité et de chlore.

On trouve ainsi que la matière vitreuse contient moins de chlore et développe au contact de l'eau une acidité moindre qu'il n'en serait théoriquement avec un monochlorure monoacide :



Si l'on rapporte aux masses les équivalents de chlore et d'acidité, le calcul montre qu'il existe avec cette équation théorique d'hydrolyse, un équivalent de chlore pour une masse de corps initial égale à 158,5 et un équivalent d'acidité pour une masse de 52,8, alors que les chiffres trouvés par titrage seront, par exemple : 272 pour le chlore et 57 pour l'acidité, comme dans l'une de nos expériences.

L'écart n'est le fait d'aucun des partenaires de la réaction de chloruration. Ce n'est pas la présence d'un résidu de chlorure de thionyle incomplètement éliminé, lequel, au contraire, relèverait la teneur en chlore et l'acidité, avec des masses équivalentaires s'élevant respectivement à 59,5 pour le premier et 29,75 pour la seconde, soit deux chlores et quatre acidités pour une masse de 119. Le chlorure de thionyle produirait donc l'effet inverse de celui qui a été observé. Ce réactif ne se trouve même pas sous forme combinée, par exemple à l'état d'anhydride mixte, car le produit d'hydrolyse ne manifeste aucun pouvoir réducteur vis-à-vis du permanganate ou de l'iode, et, par suite, ne contient aucun dérivé de l'anhydride sulfureux.

Pour des raisons semblables, la présence de dichlorure n'est pas à retenir : ce corps relèverait lui aussi, quoique à un moindre degré, la proportion de chlore et l'acidité, avec des masses équivalentaires respectives de 88,5 et 44,25 (deux chlores et quatre acidités pour une masse de 177). D'ailleurs, quand on a pris le soin de bien éliminer le chlorure de thionyle à basse température, le chauffage de la matière sous vide ne laisse pas distiller de dichlorure en quantité notable.

En conséquence, le chlorure de thionyle et le dichlorure sulfoacétique n'interviennent en rien dans l'anomalie constatée : s'il s'en trouve dans le milieu, ce n'est qu'en proportions minimales, juste assez pour expliquer quelques légères perturbations des chiffres indiqués ci-dessous.

Reste à envisager comme produit normal un excédent de

diacide n'ayant pas réagi et dont la présence abaisserait simultanément la teneur en chlore et l'acidité, puisque ce composé n'a pas de chlore et développe seulement une acidité pour une masse aussi élevée que 70 (deux acidités par 140). Effectivement, un mélange équimoléculaire de monochlorure et de diacide disposerait d'un chlore et de cinq acidités pour une masse de 298,5, soit respectivement, en équivalents, 298,5 pour le chlore, et 59,7 pour l'acidité, chiffres déjà notablement rapprochés de ceux de l'expérience citée plus haut.

Néanmoins nous ne pensons pas qu'il reste de diacide libre dans le milieu, d'abord parce qu'il est insoluble, comme le montre la lenteur de son attaque dans le premier temps de la chloruration. De plus, on ne voit pas pourquoi une partie des carboxyles auraient échappé à l'action prolongée du chlorure de thionyle, surtout en phase homogène.

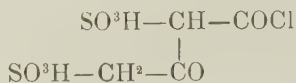
Enfin, la présence de diacide ne serait pas un obstacle à la dissolution du monochlorure par l'éther entre autres.

Au contraire, tout s'accorde avec l'hypothèse de la formation d'anhydrides-chlorures polymoléculaires. Sont en sa faveur, au premier chef, les données numériques. Ainsi pour l'anhydride-chlorure bimoléculaire, $\text{SO}^3\text{H} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, les valeurs théoriques des masses correspondant à un équivalent de chlore et à une acidité sont respectivement de 280,6 et 56,1, réellement très voisines des valeurs expérimentales : 272 et 57.

On peut aussi invoquer l'analogie de faits observés avec les acides mésodialcoyl-maloniques : les anhydrides plurimoléculaires de ces acides ont été obtenus dans des conditions apparentées à celles de notre réaction, à cette notable différence près cependant qu'il ne reste pas de fonction chlorure d'acide [Einhorn (2), Staudinger et Ott (3)].

Ce rapprochement suffirait déjà à faire écarter d'autres

modes de condensation entre les molécules d'acides, par exemple l'union par l'un des méthylènes :

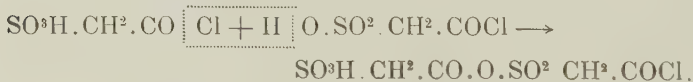


Mais, nous avons pris soin, en outre, de vérifier que la simple action de l'eau à température peu élevée redonnait l'acide sulfoacétique : en conséquence, la soudure a lieu par une fonction plus facile à hydrolyser qu'une fonction cétone, c'est-à-dire certainement par une fonction anhydride d'acide.

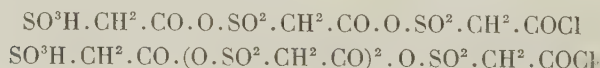
Il convient, enfin, dans l'ordre des analogies, de mentionner un anhydride dichlorure obtenu par van Charante (4) et auquel a été attribué la constitution d'un anhydride sulfonique symétrique :



Ce tour inattendu pris par la chloruration tiendrait à la grande activité du chlorure carboxylique, lequel aurait tendance, dès sa formation, à se coupler avec le groupement sulfonique d'une molécule voisine pour donner un anhydride-chlorure (5) :



S'il en est ainsi l'anhydride dimoléculaire lui-même ne doit pas être stable, puisqu'il porte les deux fonctions aptes à donner de nouvelles condensations. Il pourra, à son tour, réagir par un côté ou l'autre avec une autre molécule simple, ou sur lui-même pour donner des anhydrides-chlorures tri ou tétramoléculaires :



Effectivement, soumise à un chauffage prolongé sous vide, la masse perd continuellement de l'acide chlorhydrique, en même temps que son acidité baisse et que sa viscosité augmente. Bref, on observe tous les caractères d'une condensation polymoléculaire progressive.

De par sa nature même cette réaction, comme les polymérisations similaires, ne se prête pas à l'obtention de corps définis : ce que l'on obtient, ce sont des mélanges correspondant à plusieurs degrés de condensation et rebelles à la séparation d'individus chimiques. Les analyses de tels mélanges ne reflètent donc que des moyennes et ne renseignent ni sur la grandeur moléculaire des constituants ni sur leurs proportions mutuelles.

D'ailleurs avec une matière aussi active que ces anhydrides chlorures, il ne convient guère de pousser très loin l'action de la chaleur, sinon la masse noircit et se détériore assez rapidement. La condensation la plus poussée que nous ayons obtenue, avant l'altération trop accentuée, correspond à une moyenne intermédiaire entre les anhydrides di et trimoléculaires.

Comme confirmation de notre point de vue, rien d'analogue n'est à attendre du monochlorure isomère, c'est-à-dire du sulfochlorure $\text{SO}^2\text{Cl}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$, parce que son atome de chlore n'est pas assez mobile.

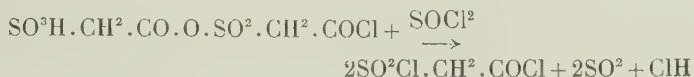
Effectivement, chauffé sous vide, le sulfochlorure n'a aucune tendance à se condenser sur lui-même en émettant de l'acide chlorhydrique. Le liquide de fusion n'épaissit pas, il reste tout aussi cristallisable qu'au début et il conserve son chlore ainsi que son acidité : tout au plus subit-il à la longue une faible altération qui se traduit simplement par une teinte de plus en plus foncée et un lent abaissement du point de fusion.

On voit par là que le monochlorure carboxylique $\text{SO}^3\text{H} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{COCl}$ est vraisemblablement trop réactif pour être stable, tout au moins à l'état concentré. Peut-être subsiste-t-il en solution suffisamment diluée mais il faut sans doute renoncer à l'isoler, si ce n'est dans des conditions opératoires exceptionnelles.

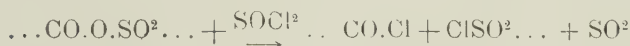
En tout cas ce n'est probablement pas lui le précurseur immédiat du dichlorure dans la chloruration de l'acide sulfoacétique, car d'après les expériences qui viennent d'être relatées il a déjà disparu alors que le dichlorure n'est pas encore apparu. Tout au plus pourrait-on admettre que notre opération de concentration, aussi basse qu'en ait été la température, a eu pour effet d'achever la transformation de ce qui restait de chlorure-monomère. Ce composé est donc trop éphémère pour former la part principale de matière qui subit la deuxième attaque du réactif chlorurant. Par suite, le dichlorure proviendrait, non pas directement du monochlorure monomère, mais d'anhydrides chlorures intermédiaires. Nous avons vérifié, à cet effet, que les masses vitreuses de ces anhydrides étaient bien attaquées par le chlorure de thionyle quoique avec un rendement inférieur aux autres (36 %).

De cet ensemble il ressort que la chloruration de l'acide sulfoacétique par le chlorure de thionyle se fait par l'intermédiaire du monochlorure carboxylique, $\text{SO}^3\text{H} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{COCl}$. Mais ce corps n'est pas le terme unique de passage : il se condense vraisemblablement sur lui-même en anhydrides-chlorures polymoléculaires à degré de condensation plus ou moins poussé suivant les conditions opératoires. Tenant compte, d'une part, des analyses effectuées sur le produit résultant de la concentration à basse température, et, d'autre part, de la diminution du rendement quand le degré de condensation de l'anhydride augmente, on doit considérer comme terme intermédiaire le plus vraisemblable, ou « du

moins le plus avantageux, l'anhydride à deux molécules seulement d'acide :



Cette conception suffit à expliquer toutes les particularités de la réaction, y compris un phénomène qui constitue un recoupement en faveur du mécanisme proposé : la pression dans les tubes scellés est d'autant moindre que le chauffage préliminaire a été plus long. Ce n'est pas, comme on l'a vu, parce qu'une partie des molécules seraient complètement transformées en dichlorure : il ne s'en produit pas sans surchauffe. Le fait tient simplement à ce que la fonction anhydride se transforme en chlorure sans éliminer d'acide chlorhydrique :



L'anhydride sulfureux qui en résulte, gaz à la fois très soluble et très condensable, n'exerce pas de pression dans le tube refroidi au mélange glace-sel. Or, chaque fonction anhydride préalablement créée évite le dégagement ultérieur de deux molécules d'acide chlorhydrique : ainsi s'explique pourquoi, d'après nos observations, les masses vitreuses d'anhydrides-polymoléculaires réagissent sur le chlorure de thionyle en tube scellé sans développer de pression intérieure à froid.

*Réduction du monochlorure sulfonique
de l'acide sulfoacétique $\text{SO}^2\text{Cl} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CO}^2\text{H}$*

0 gr. 1425 de dichlorure sulfoacétique sont hydrolysés d'après la technique décrite p. 31 ; on ajoute 5 centimètres cubes d'alcool éthylique absolu, puis 142 milligrammes de fer réduit correspondant à la quantité théorique nécessaire à

la réduction d'une fonction sulfonique. On fait passer quelques bulles d'acide chlorhydrique gazeux dans la solution ; on observe un dégagement d'hydrogène, en même temps qu'apparaît l'odeur caractéristique de l'hydrogène sulfuré. Le tube à réaction est alors fermé par un bouchon muni d'un tube à dégagement recourbé, aboutissant dans une solution acétique d'acétate de plomb.

Un dépôt brun noir de sulfure de plomb apparaît d'abord dans le tube à dégagement à la surface de contact. Le chauffage du tube à réaction accélère le départ du gaz et provoque la formation d'un précipité abondant de sulfure de plomb.

L'étain et le zinc peuvent être utilisés à la place de fer ; ils donnent le même résultat.

La réaction de réduction a été appliquée à l'acide sulfoacétique ; dans aucun cas il n'a été observé de formation d'hydrogène sulfuré.

Recherche de l'acide thioglycolique

L'addition de quelques gouttes de perchlorure de fer au 1/1000, à une solution d'acide thioglycolique en présence d'un excès d'ammoniaque donne une coloration rouge foncée, tirant vers le violet par agitation à l'air et à la lumière.

Cette réaction colorée a toujours été négative dans toutes les tentatives de réduction que nous avons faites et quel que soit le métal utilisé. Nous avons constaté que la présence de sels de zinc paraissait troubler cette coloration, nous avons essayé comme agent réducteur mais sans plus de succès, l'amalgame de sodium qui cependant ne gêne en rien l'apparition de la coloration.

Siemens a prétendu obtenir, dans ces conditions, de l'acide thioglycolique à partir du mélange où il supposait la présence de dichlorure sulfoacétique. Nous avons déjà montré (p. 20) que ce mélange ne devait pas correspondre à la com-

position suggérée. Quant à la réaction de réduction, nous ne pouvons que la considérer comme peu vraisemblable, ou, à la rigueur, comme insuffisamment décrite pour être reproductible.

Chauffage du monochlorure sulfonique

0 gr. 319 de dichlorure sont dissous dans l'éther anhydre et versés dans un tube taré ; on ajoute une solution titrée d'eau dans l'éther, en opérant dans les conditions décrites pour obtenir le monochlorure.

Après avoir chassé l'éther sous vide, on chauffe jusqu'à début de fusion (75°) et l'on pèse le récipient. Le poids du monochlorure est de 0 gr. 2168. Le refroidissement du tube est suivi d'une cristallisation spontanée. Un chauffage de 30 minutes sous vide à 120° entraîne une perte de poids de 6,3 mgr. (0,2105) ; le produit cristallise par refroidissement.

Après un second chauffage de 30 minutes à 120° on observe que la masse cristallisée dès sa sortie du bain d'huile est légèrement colorée. La fusion débute à 70° ; le poids est de 0 gr. 2057 soit une perte de 11 mgr. 1 au total.

Le produit restant dans le tube est dissous dans l'eau et titré :

équivalent d'acidité calculé pour $\text{SO}^2\text{Cl}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$:	52,8
— — — trouvé	52,6
équivalent de chlore calculé pour $\text{SO}^2\text{Cl}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$:	158,5
— — — trouvé	163

La perte d'acide chlorhydrique est donc minime.

Chlorures esters $\text{SO}^2\text{Cl}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{R}$

Réduction. — Le contenu d'une ampoule de chlorure ester éthylique est dissous dans quelques centimètres cubes

d'alcool et traité par le fer et l'acide chlorhydrique gazeux ; la réduction se passe de la même façon qu'avec le monochlorure et on observe un dégagement d'hydrogène sulfuré, que l'on caractérise par un précipité de sulfure de plomb.

Traité dans les mêmes conditions le diester éthylique ne provoque aucun dégagement d'hydrogène sulfuré.

*Anhydrides-chlorures polymoléculaires
de l'acide sulfoacétique*

Formation. — 13 grammes d'acide sulfoacétique sont traités au reflux pendant 2 heures 30 par du chlorure de thionyle. Le produit limpide obtenu est réparti dans des tubes scellés sur un épi ; ces tubes sont chauffés sous vide pendant des temps variables à des températures croissantes (Tableau I). Le contenu de chaque tube est ensuite taré et repris par de l'eau distillée ; la masse se dissout intégralement avec un dégagement de chaleur assez intense. On amène la solution à 100 cc. et les dosages d'acidité et de chlore sont pratiqués sur une partie aliquote de cette solution.

Le tableau II (p. 73) résume les chiffres des équivalents d'acidité et de chlore calculés en fonction du nombre de molécules condensées de monochlorure.

TABLEAU I
Valeurs expérimentales

Tube	Chauffage		Equivalents d'acidité	Equivalents de chlore
	Température	Durée		
N ^o 1	86 à 100°	45 m.	57	272
2	86 à 104°	1 h. 15 m.	58,3	323
3	86 à 123°	2 h. 5 m.	62,3	386

TABLEAU II

Valeurs calculées d'après le degré de condensation

Nombre de molécules de monochlorure	Equivalents d'acidité	Equivalents de chlore
1	52,8	158,5
2	56,1	280,6
3	57,5	402,7
4	58,3	524,8

Passage au dichlorure

9 grammes d'acide sulfoacétique sont traités au reflux par 20 gr. de chlorure de thionyle pendant 4 heures. Après avoir chassé l'excès de chlorure de thionyle sous vide à basse température, on chauffe la masse résiduelle à 110° durant 20 minutes. Le produit obtenu qui présente l'aspect vitreux de l'anhydride-chlorure est alors repris par du chlorure de thionyle et chauffé au reflux pendant deux heures, ce qui en assure la redissolution. On sépare alors la liqueur obtenue en deux fractions : la première est chauffée encore deux heures au reflux, la seconde est chauffée le même temps en tube scellé à 120°. Après élimination du chlorure de thionyle, la première portion laisse un résidu sec qui ressemble à l'anhydride initial : il ne s'est pas formé de dichlorure.

Le tube scellé qui renferme la deuxième portion est ouvert après refroidissement à — 20° dans le mélange réfrigérant. On note qu'il n'y a aucune pression à l'intérieur. Après élimination du chlorure de thionyle, on obtient à la distillation 2 gr. 3 de dichlorure, avec un résidu de 4 gr., ce qui correspond à un rendement de 36 %.

Bibliographie

1. Roger VIEILLEFOSSE. — *C. R.*, **208**. (1939), 1406.
 2. Alfred EINHORN. — *Ann. Chem.*, **359**. (1908), 145.
 3. H. STAUDINGER et OTT. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **41**. (1908), 2208.
 4. J.M. VAN CHARANTE. — *Rec. trav. Chim. P.B.*, **34**. (1905), 69.
 5. Roger VIEILLEFOSSE. — *C. R.*, **208**. (1939), 1505.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Réfraction Moléculaire

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 30 Mai 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

